

ZUR GEOLOGIE UND GEOCHEMIE
POTENTIELLER MUTTERGESTEINE
DER JUNGEN EPIGENETISCHEN
SB-MINERALISATIONEN
IN DER SÜDTOSKANA / ITALIEN

Claudia Müller

Diss.
München
1986



ZUR GEOLOGIE UND GEOCHEMIE POTENTIELLER MUTTERGESTEINE
DER JUNGEN EPIGENETISCHEN SB-MINERALISATIONEN IN DER
SÜDTOSKANA / ITALIEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften
der

LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
München

vorgelegt von
CLAUDIA MÜLLER
München 1985

1. Berichterstatter: Prof.Dr.D.D.Klemm
2. Berichterstatter: Prof.Dr.J.Bodechtel

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Januar 1986

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

ABSTRACT

The intention of this research was to localize the source of the antimony responsible for the epigenetic stibnite mineralizations of South Tuscany. As potential host rocks for Sb, the following different rock samples have been geochemically analysed and geologically examined:

- Plio-Pleistocene magmatic rocks of South Tuscany (Monte Capanne, West- and Mittelelba-Porphry, San Vincenzo, Botro ai Marmi, Gavorrano, Castel di Pietra, Roccastrada, Orciatice, Montecatini V.C., Monte Amiata, Radicofani; 175 samples)
- South Tuscan basement: 1. Boccheggiano Formation (from 9 cores drilled in the Niccioleto-Boccheggiano-Fenice Capanne area; cores from B.F. covered by Calcare cavernoso and Flysch Formation; altogether 1632 samples); 2. Calamita Unit/Elba (18 samples)
- North Tuscan Basement: Apuan Sequence (Filladi inferiori, Buti Group; north of Levigliani; 41 samples).

All samples were analysed by EDXRF for trace elements V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Sb, Ba and Pb; major and minor elements were determined for all magmatic rocks, the Apuan and Calamita rocks and for a part of the Boccheggiano-phylrites. The main results are the following:

A) Plio-Pleistocene Magmatic Rocks

The young magmatic rocks of South Tuscany are not the primary host rocks of the epigenetic stibnite occurrences. The distribution of higher Sb-contents in rocks and the specific change in geochemistry of these samples reveals an epigenetic secondary feeding of Sb in the young fracture zones. There is no evident correlation between age, degree of differentiation and geographic distribution of the young magmatic rocks and the Sb-mineralizations. The Sb-concentrations are 1 to 90 ppm.

The increasing presents of Cr- and Ni-concentrations in zones 1-3 of the western magmatics (Monte Capanne-Roccastrada) indicate a change in crustal rocks in regions of crustal melting or perhaps an increasing influence of upper mantle. However, as far as the Sb-deposits are concerned, there has been no influence from the upper mantle. Low Paleozoic rockformations containing local synsedimentary enrichments of Sb and basic metavulcanics are considered to be the Sb-host rocks. Thus the primary position of these basement rocks has been the main factor in determining the present position of the belt of main stibnite deposits in South Tuscany.

B) South Tuscan Basement

The examination of these 9 drill cores suggest that there are four subdivisions of the Boccheggiano Formation:

- Upper Phyllite layer
- Evaporite horizon I
- Lower Phyllite layer
- Evaporite horizon II

This lithological division could be a mirror image of the way the environment developed in Upper Paleozoic times. The order of these layers has not been caused by any tectonic repetitions. This can be also shown by the geochemical data available. Petrographic and geochemic differences do exist between the Boccheggiano-phyllites and the rocks of the Calamita- and Apuan schists. The age of the Boccheggiano Formation is reckoned to be Devon-Perm/Lower Trias. Low Paleozoic age is not likely.

The Sb-distribution in the drill cores has an epigenetic character in the Boccheggiano Formation as well as in the covering strata of Calcare cavernoso and the Flysch Formation. The Sb-contents in the Boccheggiano Formation are generally 1 to 30 ppm; higher Sb-concentrations of some 100 ppm only occur in the Calcare cavernoso Formation. Samples with higher contents of Sb often exist in horizons with hornfels- and fissure-mineralizations. Although the Sb-anomalies in the drill cores are bound horizontally, they are not of primary synsedimentary origin. The predominating horizons with Sb-enrichments are:

- Calcare cavernoso
- Evaporitic layers
- Transition zones of evaporite/Boccheggiano-phyllite.

From the results, rocks of the Boccheggiano Formation (Upper Paleozoic-Perm/Lower Trias) can be excluded as being a primary Sb-source.

The Calamita Unit/Elba is to compare petrographically and stratigraphically with Lower Paleozoic series like the Apuan Sequence of the North Tuscan basement. In addition, the fact that there is a relatively high amount of these samples which are rich in Sb (1-42 ppm) could well indicate a primary origin of the antimony. Lateral secretion may however also be partly responsible for the high Sb-contents. The age of the Calamita rocks is reckoned to be Ordovician-Silurian. Thus the Calamita rocks may represent the Sb-host rocks in the South Tuscan basement.

C) North Tuscan Basement

Now, for the first time, we can relate directly the Apuan Sequence of the North Tuscan basement to the Lower Paleozoic succession of the Sarrabus-Gerrei district of SE-Sardinia. This is possible through the similarities in stratigraphy (Ordovician-Silurian), lithology and synsedimentary Sb-W-Hg-occurrences existing in both units. This indicates that the two regions were in an approximately parallel position at the borderline of the Southern European continental margin in Lower Paleozoic times.

In the Apuan profile the first higher Sb-contents appear in levels limited by porphyroid- and porphyric schist-layers. Sb-concentrations are 3-176 ppm. Here Pb- and Zn-concentrations are relatively rich and the Cr/Ni-relationship is changed. Rocks with higher Sb-contents are predominately the same as the main orebearing rocks (serizite-chlorite-schists, Silurian black schists) of the neighbored cinnabar-mine Levigliani. Sb-anomalies and Hg-mineralizations in the Apuan Sequence are considered as primary syn-

sedimentary occurrences of Ordovician-Silurian age. Thus the Apuan Sequence is possible as a primary Sb-source equivalent to Lower Paleozoic units of the South Tuscan basement.

The relatively high Ni-contents of nearly all schists of the investigated profile can be interpreted as being derived from basic to ultrabasic volcanics. Sb should well have the same origin.

In some samples of the young magmatic rocks of South Tuscany Sb and Ni occur in abnormally high concentrations. Thus it is probable that Sb and Ni remain their original state even after being mobilized, transported and newly precipitated out of hydrothermal solutions.

Lower Paleozoic White Quarzites with cinnabar-ores (like the White Quarzite of the Hg-mine Ripa and others) can for the first time no longer be considered as former clastic sediments but as metamorphic equivalents of silica precipitations or acid volcanics and their respective derivatives.

It should be noted that there are similarities between the rock wall association of Early Paleozoic Sb-W-Hg deposits of Europe and those of the older economically exploitable Sb-deposits of the Murchison Range / Rep. of South Africa.

In conclusion the combined results of this research for the first time give good and sufficient arguments to say that the Lower Paleozoic rock units with local synsedimentary Sb-enrichments, acid and basic volcanics (comparable to the Apuan Sequence/North Tuscany, Calamita Unit/South Tuscany and Brecca/San Vito- and Monte Narba Formation / SE-Sardinia) are the most favourable Sb-host rocks of the epigenetic young Sb-mineralizations in South Tuscany.

KURZFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war es, die potentiellen Sb-Muttergesteine der jungen epigenetischen Antimonit-Mineralisationen der Südtoskana aufzufinden. Als potentielle Muttergesteine wurden erstmals folgende Gesteine systematisch geologisch und geochemisch untersucht:

- Plio-pleistozäne Magmatite der Südtoskana (Monte Capanne, West- und Mittelbaporphyre, San Vincenzo, Botro al Marmi, Gavorrano, Castel di Pietra, Roccastrada, Orciatico, Montecatini V.C., Monte Amiata, Radicofani; 175 Proben)
- Südtoskanisches Basement: 1. Boccheggiano Formation (in 9 Bohrkernen aus dem Gebiet Niccioleta-Boccheggiano-Fenice Capanne mit den Einheiten Boccheggiano, Calcare cavernoso, Flysch Formation; zusammen 1632 Proben); 2. Calamita Einheit / Elba (18 Proben)
- Nordtoskanisches Basement: Apuaner Abfolge (Filladi inferiori, Buti-Gruppe nördlich Levigliani; 41 Proben).

In allen Proben wurden die Spurenelemente V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Sb, Ba und Pb quantitativ analysiert. Zusätzlich wurde der Haupt- und Nebenchemismus aller Magmatit-, Apuaner- und Calamita Proben und einer Auswahl von Boccheggiano-Phylliten bestimmt. Die Analysen wurden im routinemäßigen Verfahren mit der EDREA durchgeführt.

Die Untersuchungen führten zu folgenden neuen Ergebnissen:

A) Plio-pleistozäne Magmatite

Die jungen plio-pleistozänen Magmatite der Südtoskana werden als primäre Sb-Muttergesteine der epigenetischen Sb-Vererzungen ausgeschlossen. Die Art der Sb-Verteilung und die geochemischen Stoffverschiebungen in Proben mit erhöhten Sb-Konzentrationen sprechen vielmehr für sekundäre epigenetische Sb-Zufuhr im Bereich tektonischer Schwächezonen. Die Antimonit-Vererzungen der Südtoskana stehen in keiner primären Beziehung zum Alter, zum Differenzierungsgrad oder zur geographischen Verbreitung der einzelnen Vorkommen.

Der genetische Verwandtschaftsgrad der untersuchten Magmatite, auch der östlichen intermediären bis leicht basischen Vulkanite, ist beispielsweise in Harker-Diagrammen aufgezeigt. Im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}$ (CONDIE & HUNTER, S.39) zeigt sich innerhalb der westlichen Vorkommen (Monte Capanne-Roccastrada) eine progressive Entwicklung von granodioritischen über quarzmonzonitische zu granitischen Magmen.

Die südtoskanischen Magmatite weisen im Vergleich zu anderen Magmatiten der Erde erhöhte Konzentrationen an einigen Spurenelementen auf, die im genetischen Zusammenhang mit erhöhten Sb-Konzentrationen (1 bis 90 ppm) in einzelnen Gesteinsproben diskutiert werden.

Die mittlere Zunahme von Cr und Ni in den Zonen 1-3 (S.199, Abb.57) der westlichen Vorkommen (Monte Capanne-Roccastrada) deutet auf eine sich ändernde Krustenzusammensetzung im Bereich der verschiedenen Aufschmelzungsherde oder auf vermehrten Einfluß von Mantel hin. Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen werden jedoch Krustengesteine altpaläozoischen Alters mit Metabasiten und synsedimentären lokalen Hg- und Sb-Anreicherungen (vgl. hierzu S.V) als die primären Sb-Muttergesteine angesehen. Danach hat letztendlich die Primäranordnung dieser Muttergesteine die heutige geographische Lage des Sb-Gürtels (S.S.199, Abb.57) in der Südtoskana wesentlich verursacht.

B) Südtoskanisches Basement

Anhand der Korrelation von 9 Bohrkernprofilen aus dem Gebiet Niccioleta-Boccheggiano-Fenice Capanne wird die Boccheggiano-Formation in 4 Serien untergliedert:

- Obere Phyllite
- Evaporit-Horizont I
- Untere Phyllite
- Evaporit-Horizont II

Diese lithologische Gliederung kann sehr gut einer Faziesentwicklung im Jungpaläozoikum der Südtoskana entsprechen. Tektonische Wiederholungen, wie in der Literatur teilweise beschrieben, sind in diesen Kernprofilen nicht zu erkennen. Die faziellen Unterschiede zwischen der Oberen und Unteren Phyllit-Abfolge werden von den geochemischen Ergebnissen bestätigt. Das Alter der Boccheggiano-Formation ist sehr wahrscheinlich Devon-Perm/Untertrias; altpaläozoisches Alter wird ausgeschlossen.

Die Boccheggiano-Phyllite unterscheiden sich in ihrer geochemischen Zusammensetzung deutlich von den Calamita- und Apuaner Schieferen.

Die Sb-Verteilung in den Bohrkernen zeigt sowohl in der Boccheggiano-Formation wie auch im Calcare cavernoso und in der Flysch-Formation einen klaren epigenetischen Charakter. Für primäre schichtgebundene Sb-Anreicherungen fehlen jegliche Anhaltspunkte. Die Sb-Konzentrationen liegen in der Regel zwischen 1 und 30 ppm; allein in der Calcare cavernoso-Einheit kommen vereinzelt Sb-Konzentrationen von einigen 100 ppm vor. Die weitaus überwiegende Anzahl von Gesteinen mit Sb-Gehalten größer 1 ppm kommt aus Horizonten mit Kluft- und Hornfelsmineralisationen. Die Häufung von Sb-Anomalien in bestimmten Kernniveaus ist zwar horizont-, nicht aber primär schichtgebunden. Sb-Anomalien sind an diejenigen Horizonte geknüpft, die günstige chemische Ausfällungsbedingungen für Metallgehalte aus hydrothermalen Lösungen anbieten:

- Calcare cavernoso
- Evaporit-Horizonte
- Übergangsbereiche Evaporit/Phyllit der Boccheggiano-Formation

Die Häufung der epigenetischen Sb-Anreicherungen in bestimmten Kernniveaus entspricht den typischen Positionen in denen die wirtschaftlichen Pyritvererzungen dieser Region auftreten.

Nach den Untersuchungsergebnissen können die Gesteine der jungpaläozoischen bis untertriassischen Boccheggiano-Formation als Sb-Muttergesteine ausgeschlossen werden.

Die Gesteine der Calamita-Einheit/Elba können sowohl lithologisch wie auch stratigraphisch mit der altpaläozoischen Apuaner Abfolge des nordtoskanischen Basements verglichen werden. Die relativ hohe Anzahl von Proben mit Sb-Konzentrationen zwischen 3 und 42 ppm deutet zusätzlich darauf hin, daß diese Anreicherungen primären Ursprungs sein können. Durch die Position im nahen Dachbereich des unterlagernden Porto Azzuro-Plutons haben allerdings Mobilisationen stattgefunden. So mögen auch Prozesse der Lateralsekretation für die Anreicherungen mitverantwortlich sein.

Die Gesteine der altpaläozoischen Calamita-Einheit können somit die Sb-Muttergesteine des südtoskanischen Basements darstellen.

C) Nordtoskanisches Basement

Die Serien des nordtoskanischen Basements mit der Apuaner Abfolge (Filladi inferiori, Buti-Gruppe) werden in dieser Arbeit erstmals aufgrund ihrer Alterseinstufung, Lithologie und ihrer synsedimentären Sb- und Hg-Vorkommen direkt mit den altpaläozoischen Abfolgen des Sarrabus-Gerrei / SO-Sardinien (Villasalto: Sb-W-Mine) parallelisiert. Daraus wird abgeleitet, daß sich beide Gebiete im Altpaläozoikum in einem annähernd parallelen Ablagerungsraum zum damaligen südeuropäischen Randbereich befunden haben können.

Innerhalb des Apuaner Profils treten erstmals in den Abschnitten, die von Porphyroid- und porphyrischen Zwischenlagen begrenzt sind, Gesteine mit erhöhten Sb-Konzentrationen (3-176 ppm) auf. In diesen Abschnitten ändert sich außerdem in charakteristischer Weise das Cr/Ni-Verhältnis; gleichzeitig ist auch eine relative Erhöhung der Pb- und Zn-Gehalte festgestellt. Die Gesteine mit erhöhten Sb-Konzentrationen entsprechen zum Teil den Haupterzträgergesteinen - Serizit-Chlorit-Schiefer und silurische Schwarzschiefer - der benachbarten Zinner-Mine Levigliani. Die Sb-Anreicherungen dieser Gesteine und die benachbarten Zinner-Vererzungen von Levigliani und Ripa werden als synsedimentäre ordovizisch/silurische Vorkommen interpretiert. Damit stellt die Apuaner Abfolge des nordtoskanischen Basements ein mögliches Äquivalent der Sb-Muttergesteine des südtoskanischen Basements dar.

Die relativ hohen Ni-Gehalte fast aller Gesteine des untersuchten Profils werden von basischen bis ultrabasischen Vulkaniten abgeleitet. Diese Vulkanite waren wahrscheinlich auch die Sb-Quelle. Mit diesem basischen altpaläozoischen Vulkanismus war die Förderung von sauren Vulkaniten (Porphyroide) verbunden.

In einigen Proben der südtoskanischen jungen Magmatite kommen Sb und Ni in anormal hohen Gehalten vor. Dies kann als Hinweis darauf gedeutet werden, daß beide Elemente trotz Mobilisation, Transport und erneutem Absatz ihre primär-genetisch angelegte Beziehung zumindest teilweise wahren können.

Auf petrographische und geochemische Parallelen zwischen den Nebengesteinen der altpaläozoischen Sb-W-Hg-Vererzungen und den Nebengesteinen der älteren Sb-Vorkommen in der Murchison Range / Rep. Südafrika wird eingegangen.

Altpaläozoische Vorkommen Weißer Quarzite mit Zinner-Vererzungen (Quarzite der Zinner-Mine Ripa und anderer ähnlicher Vorkommen) werden erstmals in dieser Arbeit nicht mehr als klastische Metasedimente betrachtet, sondern als metamorphe Äquivalente von Kieselsäureausfällungen oder saurer Vulkanite bzw. deren Derivaten diskutiert.

Zusammenfassend können mit den Ergebnissen dieser Arbeit erstmals gute und hinreichende Argumente angeführt werden, um altpaläozoische Serien mit lokalen synsedimentären Sb-Anreicherungen, basischen und sauren Metavulkaniten (vergleichbar der Apuaner Abfolge, Calamita-Einheit und der Breccia/S.Vito und Monte Narba Formation) als die wahrscheinlichsten Sb-Muttergesteine der jungen epigenetischen Sb-Mineralisationen der Südtoskana zu bezeichnen.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
1.1. Bisherige Arbeiten an der LMU	1
1.2. Sb-Mineralisationen der Südtoskana	2
1.3. Ziel und Aufbau der Arbeit	5
2. METHODIK	7
2.1. Probenahme	7
2.2. Aufbereitung	12
2.3. Geochemische Analytik	13
2.4. Aufbereitung des geochemischen Datenmaterials	17
2.5. Sonstige Untersuchungen	19

I

PLIO-PLEISTOZÄNE MAGMATISCHE GESTEINE DER SÜDTOSKANA

3. EINFÜHRUNG ZUM GEOLOGISCHEN RAHMEN DER SÜDTOSKANISCHEN MAGMATITE	20
3.1. Unterteilung der Magmatite	20
3.2. Krustenentwicklung - Tektonik - postmagmatische Aktivität	22
3.3. Geochemische Literaturdaten zur Magmengenese	27
4. ZUR GEOCHEMIE DER PLIO-PLEISTOZÄNEN MAGMATITE	29
4.1. Zur Klassifizierung und Variation der Gesteine	29
4.2. Zur Entwicklung der Magmatite	38
4.3. Spurenelementgehalte der Einzelvorkommen	47
4.4. Antimon in den Magmatiten	54
4.4.1. Zur Sb-Verteilung	54
4.4.2. Sb-Korrelationsbeziehungen	58
4.5. Geochemischer Charakter sekundärer Veränderungen	66
4.6. Zusammenfassung	72

II

KRISTALLINE GESTEINE DES TOSKANISCHEN BASEMENTS

5.	ZUR GEOLOGIE UND STRATIGRAPHIE DER TOSKANA UND SARDINIEN	77
5.1.	Apuaner Alpen	78
5.2.	Südtoskana	88
5.2.1.	Tektonik und Stratigraphie	88
5.2.2.	Korrelation der Bohrkernprofile	95
5.2.3.	Zur Boccheggiano-Formation	99
5.3.	Insel Elba: Calamita Schiefer	104
5.4.	Sardinien	108
6.	ZUR GEOCHEMIE DER KRISTALLINEN GESTEINE	114
6.1.	Edukt der Grün-Phyllite (Boccheggiano-Formation)	114
6.2.	Vergleich der kristallinen Schiefer	120
6.3.	Zusammenfassung: Zur Alterseinstufung der kristallinen Serien	127
7.	ZUR LAGERSTÄTTENKUNDLICHEN BEDEUTUNG UND GEOCHEMIE DER ALTPALÄOZOISCHEN SCHWARZSCHIEFER, PORPHYROIDE UND WEISSEN QUARZITE	131
7.1.	Schwarzschiefer	131
7.1.1.	Apuaner Abfolge (Hg-Vererzungen)	131
7.1.2.	Monte Narba-Formation (Sb-W-Vererzungen)	134
7.1.3.	Zur Geochemie der Schwarzschiefer	136
7.2.	Porphyroide	141
7.2.1.	Apuaner Abfolge	141
7.2.2.	Ost- und Südalpen	142
7.2.3.	Sardinien	144
7.2.4.	Zur Geochemie der Porphyroide	145
7.3.	Hg-Vererzung in Weißen Quarziten	151
7.3.1.	Serizit-Quarzite	151
7.3.2.	Hg-Vererzungen von Almadén, Ripa, Stockenboi und der Türkei	152
7.3.3.	Zur Genese der Weißen Quarzite	157
7.4.	Zusammenfassung	163

	Seite
8. SB-VERTEILUNG IM BASEMENT DER TOSKANA	164
8.1. Boccheggiano-Formation / Südtoskana	164
8.1.1. Niccioleta	165
8.1.2. Boccheggiano	168
8.1.3. Fenice Capanne	171
8.1.4. Castel di Pietra	174
8.1.5. Hornfelsschiefer	176
8.1.6. Kluftgesteine	179
8.1.7. Zusammenfassung	182
8.2. Calamita-Schiefer / Insel Elba	185
8.3. Apuaner Abfolge / Nordtoskana	190
9. ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE : Die potentiellen Sb-Muttergesteine der südtoskanischen Mineralisationen	198
9.1. Plio-pleistozäne Magmatite der Südtoskana	198
9.2. Gesteine des Basements	200
9.3. Zum Genesemodell der jungen epigenetischen Sb-Mineralisationen	206
10. DANKSAGUNG	208
11. LITERATURVERZEICHNIS	209
12. ANHANG	227

1. EINLEITUNG

Seit zwanzig Jahren ist die Untersuchung der weltweiten Sb-Hg-W-Vorkommen ein Forschungsschwerpunkt der LMU* München. Unter Albert Maucher begannen die ersten Arbeiten zu diesem Themenkreis, die von seinen Schülern in den späteren Jahren fortgesetzt und weiterentwickelt wurden. Die mit dem jungen Magmatismus in Verbindung stehenden sekundären Sb-Hg-Mineralisationen in der Südtoskana/Italien sind Teil dieses Programmes.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Problematik der Sb-Herkunft für diesen Lagerstättentypus.

1.1. Bisherige Arbeiten an der LMU

Im Laufe der letzten Jahre wurden zahlreiche Untersuchungen zur Geologie, Tektonik und zu den Lagerstätten der Toskana vom Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie der LMU München durchgeführt: BODECHTEL (1960-1978) zur Geologie, Stratigraphie, Tektonik und Genese der Skarn- und Eisenlagerstätten der Toskana und der Insel Elba; BERGMANN (1969) zur Geologie und den Lagerstätten der SW-lichen Apuaner Alpen. ANGERMEIER (1969) bearbeitete die Sb-W-Lagerstätten des Gerrei (SO-Sardinien). Dazu wurden parallel von MAUCHER (1965, 1976), HÖLL (1966-1979) und HÖLL & MAUCHER (1976) Arbeiten zu schicht- und zeitgebundenen Lagerstätten der Sb-W-Hg-Formation im mediterranen Raum durchgeführt. Unter Klemm entstanden die ersten Arbeiten zum Themenbereich Geologie und Sb-Hg in der Südtoskana von SCHECHTL (1976) und DIETERLE (1977). Weitere Arbeiten erschienen von NEUMANN (1979) sowie in jüngster Zeit von DEHM (1983). Zahlreiche Diplomarbeiten zur Geologie und Stratigraphie, zur Lagerstättenkunde und Geochemie der Südtoskana (Bibliothek des Geologischen Instituts der LMU München) wurden zwischenzeitlich von Klemm und Weber-Diefenbach betreut.

In den Jahren 1980-1982 wurde unter Mitarbeit der Autorin eine großflächige Sb-Bodenprospektion in der Südtoskana durchgeführt. Zu diesem Projekt liegt ein umfangreicher und detaillierter Bericht vor (Klemm et al., 1982).

* LMU: Ludwig-Maximilians-Universität

1.2. Sb-Mineralisationen der Südtoskana

Die Toskana ist spätestens seit der Etruskerzeit (8.-3. Jahrh. v. Chr.) für ihren Erzreichtum bekannt. Seit dieser Zeit wurden Eisenerze (Magnetit, Hämatit, Pyrit), Skarn- und Mischsulfidmineralisationen (Kupferkies, Pyrit, Ag-haltiger Bleiglanz, Zinkblende), massive Pyritlagerstätten, Zinnsteinvorkommen und Zinnober- und Antimonitvererzungen abgebaut.

Heute sind in der Südtoskana rund 50 Antimonit-Fundpunkte bekannt. In einigen dieser Vorkommen liegt Sb in abbauwürdigen Erzkonzentrationen vor. Von wirtschaftlicher Bedeutung sind derzeit die Erzvorkommen im Raum von Manciano. In den zwei Minen Tafone und Montauto wird Antimonit im Tagebau gewonnen. Die Fördermenge von rund 1200 t im Jahr 1974 reichte aus, um den Sb-Bedarf Italiens zu decken. Heute wird der Abbau entsprechend der Marktlage betrieben.

Die Bildung der Sb-Vererzungen steht in Zusammenhang mit dem Auftreten des plio-pleistozänen Magmatismus und der jungen Bruchtektonik im Bereich der Südtoskana. Abgesehen von den Oxidationsmineralen stellt Antimonit die einzig relevante Sb-Erzphase dar. Charakteristisch für diese Sb-Mineralisationen sind folgende Parameter:

a) Erzminerale:

Hauptkomponenten: Antimonit (Sb_2S_3), Pyrit (FeS_2), Markasit (FeS_2);
In der Grube Tafone ist FeS_2 etwa 2 bis 3 mal so häufig wie Antimonit (DESSAU, 1977)

Nebenkomponten: Metastibnit (Sb_2S_3 amorph), Zinnober (HgS), Auri-
pigment (As_2S_3), Realgar (AsS), Arsenopyrit
(FeAsS), Zinkblende (ZnS), Bleiglanz (PbS), Tet-
raedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), Kupferkies (CuFeS_2), Mille-
rit (NiS), Berthierit ($\text{FeS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$)

Alterationskomp.: Kermesit ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$), Stibiconit ($\text{Sb Sb}_2\text{O}_6\text{OH}$), Va-
lentinit (Sb_2O_3), Chapmanit ($\text{Fe}_5\text{Sb}_3(\text{SiO}_4)_5$), Kup-
ferglanz (Cu_2S), Covellin (CuS), Schwefel (S)

Gangart : Quarz (SiO_2), Calzit (CaCO_3), Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
selten: Baryt (BaSO_4), Fluorit (CaF_2)

Antimonit tritt in Form von einzelnen Nadeln oder nesterweise, in Aggregaten wirr durcheinander gesprießter Nadeln auf. In der Tafone-Mine wird Antimonit häufig von FeS_2 ummantelt. "Dem etwas gröber kristallisierten, mm-dünnen Pyritbildungen folgt nach außen ein feinkörniger radialstrahliger Markasit" (DESSAU, 1977).

b) Chemische Zusammensetzung:

Reiner Antimonit der Mine "Tafone"				Flotationskonzentrat der Mine "Tafone"			
1)*	Sb	70.96	%	2)*	Sb	56.06	%
	S	28.80	"		S	30.41	
	Hg	0.0400	"		Fe	6.17	
	Fe	0.0300	"		Zn	2.34	
	Zn	0.0120	"		Unl.+ SiO_2	0.950	
	Pb	0.0100	"		As	0.548	
	As	0.0080	"		Al_2O_3	0.33	
	Tl	0.0012	"		Pb_2O_3	0.258	
	Cu	0.0005	"		Hg	0.130	
					Cu	0.073	
					Mn	0.023	
					Bi	0.006	
		99.8617	%				
1+2)*:	DESSAU, DUCHI & STEA (1972)					97.247	%

In den Flotationskonzentraten der Tafone-Mine sind Spuren von Co, Ni, Tl, Ge, Sn und Ag nachweisbar (DESSAU et al., 1972; DESSAU, 1977).

c) Stratigraphie und Petrographie der Vererzungen

Die oberflächennahen Sb-Mineralisationen treten in permeablen Gesteinen der Toskanischen Einheit auf, die über weite Bereiche von undurchlässigen Gesteinen der Ligurischen Decke überlagert werden. Das einzige Nebengestein mit Sb-Vererzungen wirtschaftlicher Bedeutung ist der Calcare cavernoso, eine Mg-haltige Rauhwaacke, die aus den Evaporiten der oberen Trias (Nor) hervorgegangen ist. Die typische Position der süd-toskanischen Sb-Vererzungen ist in den hangenden Partien des Calcare cavernoso, der von impermeablen Gesteinen, meist den Tonen des Ligurischen Flysches, überschoben ist. Die Funktion von impermeablen Deckserien können weiterhin

tonreiche Abfolgen, wie beispielsweise die Mergellagen im Majolica-Kalk (Unterkreide), die Scisti-policromi (Apt-Eozän) oder auch die Tone des Neoautochthons, übernehmen. Außer den Sb-Vererzungen im Calcare cavernoso treten untergeordnete Mineralisationen in folgenden Gesteinen auf: Kieselknollenkalke (Lias), Kieselschiefer (Malm), Nummulitenkalk (Oberkreide-Eozän), Macigno-Sandstein (Oligozän) und Pietraforte-Sandstein (Oberkreide).

In der Tafone-Mine sind die Tone an der Basis der Ligurischen Deckserien hydrothermal beeinflusst und auf etwa einen Meter mitvererzt. Die Vererzung im liegenden Calcare cavernoso nimmt mit zunehmender Teufe ab. In 10 bis 20 m Tiefe vertaucht das Gestein (DESSAU, 1977).

d) Tektonik

Das Auftreten der meisten Sb-Vererzungen im Raum der Südtoskana wird von tektonischen Richtungen kontrolliert. Hauptrichtung ist NNW-SSO. Im Verlauf der alpin-apenninischen Orogenese kam es ab dem Oligozän/Miozän zu Zyklen von Einengung, Dehnung und Deckenüberschiebungen. Während des Miozäns wurden die Liguriden über die Toskaniden geschoben. Erst durch dieses Ereignis wurden die optimalen Bedingungen geschaffen, die eine Erzanreicherung im Dachbereich des Calcare cavernoso, unter den undurchlässigen Tongesteinen der Ligurischen Einheit, ermöglichten. Die Bindung einer großen Anzahl von Sb-Mineralisationen an tektonische Lineamente oder Horst-Graben-Randverwerfungen ist deutlich. So sind die wichtigsten Sb-Vorkommen von Tafone und Montauto an die Randbereiche des Tafone-Grabens gebunden. In Nachbarschaft der Mineralisationen, oder direkt an sie gebunden, kommen Travertinbildungen vor (DESSAU, 1977). Das karbonatische Nebengestein der Sb-Vererzungen ist meist von sekundärer Silifizierung betroffen. Die jungen Störungsbahnen gelten als die bevorzugten Aufstiegswege der erzbringenden Lösungen.

e) Magmatismus

Mit der jungen Tektogenese der Südtoskana ist ein überwiegend saurer krustaler Magmatismus verknüpft. Dieses plio-pleistozäne magmatische Ereignis hat zahlreiche Plutonite, Vulkanite und Gänge hervorgebracht.

Diesen jungen Magmatismus begleiten heute noch aktive Gebiete mit anormal hohen geothermischen Gradienten (Larderello: bis 150°C/km; DEL MORO et al., 1982), heißen Quell- und Gasaustritten, sowie Sinterbildungen (meist Travertin). "Der Wasserdampf der Exhalationen von Larderello ist nach neueren Untersuchungen größtenteils, wenn nicht gänzlich, atmosphärischer Herkunft" (geochemische, isotope-geologische, thermodynamische Ergebnisse) PICHLER (1970, S.52). Als Wärmequelle und Motor der subrezenten bis rezenten Konvektionssysteme und Quellen und Dämpfen gelten fossile bzw. noch nicht erkaltete tiefenmagmatischen Herde (u.a.s. DEL MORO et al., 1982). Untersuchungen der O-Isotopenzusammensetzung von thermalen mineralisierten Quellwässern und Gasaustritten südlich des Monte Amiata bis Rom zeigen, "daß alle Wässer meteorischen Ursprungs sind, während die Gase hauptsächlich Sedimenten" entstammen (DESSAU, 1977; S. 54).

Die Beziehungen zwischen Magmatismus und Sb-Metallogenese sind nicht geklärt und deshalb Diskussionsgegenstand in der Literatur*. Zwischen dem geographischen Auftreten der südtoiskanischen Sb-Mineralisationen und der Verbreitung der Magmatitvorkommen oder zwischen Sb-Vererzung und heutigen Gebieten mit erhöhtem geothermischen Gradienten bestehen keine eindeutigen Abhängigkeiten.

1.3. Ziel und Aufbau dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist der Versuch, die potentiellen Muttergesteine aufzufinden, die das Sb für die jungen epithermalen Antimonit-Vererzungen in der Südtoskana geliefert haben könnten.

Bislang existieren keine Untersuchungen über den Sb-Gehalt der jungmagmatischen Gesteine oder über den Sb-Gehalt der Gesteine, die im Liegenden des vererzten *Calcare cavernoso* das südtoiskanische Basement aufbauen.

Erstmals werden systematische Untersuchungen über den Sb-Inhalt und die Art seiner Verteilung in den jungmagmatischen Vorkommen und in Gesteinsserien des toiskanischen Basements durchgeführt, um einerseits das Genesemodell der Sb-Vererzungen besser zu verstehen und andererseits Indikationen zu entwickeln, die zur Auffindung neuer Vorkommen dieses Lagerstättentyps führen könnten.

* : DESSAU (1951, 1952, 1968, 1974, 1977); DESSAU & DE STEFANIS (1969); DESSAU, DUCHI & STEA (1972); DESSAU & STEA (1972); STEA (1971); NEUMANN (1979); KLEMM et al. (1982).

Als potentielle Muttergesteine werden folgende Serien näher untersucht:

- a) Südtoskanische, plio-pleistozäne Magmatite
- b) Südtoskanisches Basement* :
 - 1. Boccheggiano-Formation
 - 2. Calamita-Schiefer (Ostelba)
- c) Nordtoskanisches Basement :
 - Apuaner Abfolge (Apuaner Alpen)

Im Zusammenhang mit den geologischen und geochemischen Untersuchungen obiger südtoskanischer Gesteinsserien sind weiterhin noch Gesteinsabfolgen von Wichtigkeit, die in Nachbarschaft der Südtoskana auftreten. Dies sind altpaläozoische kristalline Gesteine in den nördlich gelegenen Apuaner Alpen und Gesteine im SO Sardinien, im Bezirk von Sarrabus Gerrei. In den Serien der Apuaner Alpen liegen die zwei Lagerstätten von Levigliani und Ripa, im SO Sardinien befindet sich das Sb-W-Vorkommen von Villasalto. Auf Grund ihrer schicht- und zeitgebundenen Vererzungen in altpaläozoischen Gesteinen werden diese auf ihren lagerstättenkundlichen, lithologischen und stratigraphischen Bezug zum südtoskanischen Basement hin untersucht. In den Apuaner Alpen wird ein Profil der paläozoischen Apuaner Abfolge geochemisch bearbeitet.

Zum Abschluß dieser Arbeit wird die paläogeographische Lage und die Sb- (und Hg-) Vorkommen der Südtoskana in Bezug zur altpaläozoischen Krustenentwicklung in Mittel- und Südeuropa gestellt und ein Modell zur Entstehung der synd sedimentären altpaläozoischen Sb-W-Hg-Vererzungen entwickelt.

*: Im Rahmen des Sb-Bodenprospektions-Projektes der LMU München wurden bereits die jungpaläozoischen Gesteine des südtoskanischen Basements auf ihren Sb-Gehalt hin untersucht. Von Wichtigkeit waren dabei besonders die Untersuchungen in den Gesteinsabfolgen der Monti Romani, die den Tafone-Graben randlich begrenzen. Diese Gesteine werden heute altersmäßig, analog den Monte Argentario-Sandsteinen, in das Permokarbon gestellt. In diesen quarzitischen und phyllitischen Gesteinen treten erhöhte Sb-Einzelwerte auf, die aber deutlich sekundärer Natur sind und im Zusammenhang mit der jungen Erzbildung in den Randbereichen des Tafone-Grabensystems stehen. (KLEMM et al., 1982; GRONEMEYER, 1985). Die nächstälteren Gesteine des südtoskanischen Basements auf dem Festland sind die phyllitischen Serien der Boccheggiano-Formation, die hier auf ihren möglichen primären Sb-Inhalt untersucht werden sollen.

2. METHODIK

Das Arbeitsgebiet liegt im NO-Bereich der italienischen Halbinsel, dem Nordapennin. Die geochemische Probennahme fand in verschiedenen Gebieten der Toskana statt (Abb.1). Die Gesteinsproben wurden aufbereitet, geochemisch analysiert, und die Daten mit Hilfe der elektronischen Datenverarbeitung sortiert und mittels statistischer Methoden ausgewertet.

2.1. Probennahme

In der Südtoskana wurden 13 jungmagmatische Gesteinskomplexe ($n=175$) und 14 verschiedenen Bohrkerne ($n=1632$) beprobt. In den südlichen Apuaner Alpen ($n=105$) und auf Ostelba ($n=18$) wurde jeweils ein geochemisches Straßenprofil aufgenommen.

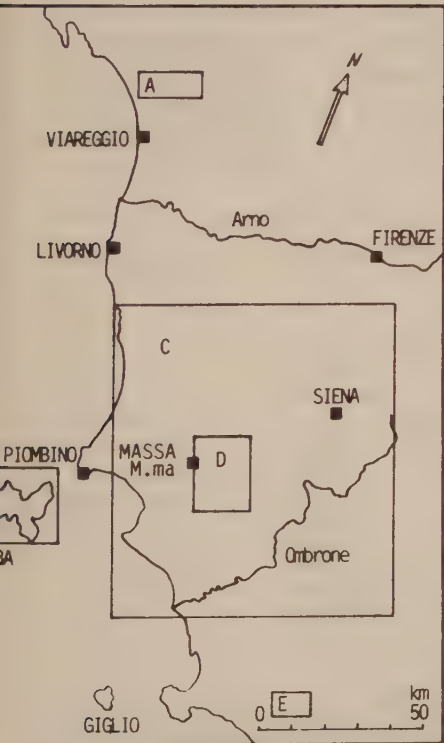


Abb.1: Lage des Arbeitsgebietes. $43^{\circ}30' - 44^{\circ}$ geogr. Breite, $10^{\circ} - 12^{\circ}$ östlich Greenwich.

Abb.2: Übersicht zu den Orten der Probennahme in der Toskana/Italien. A: Apuaner Alpen, B: Insel Elba, C: Gebiet der festländischen jungen Magmatite, D: Gebiet der Bohrkernuntersuchungen, E: Mti.Romani und Sb-Minen Tafone und Montauto.

a) Bohrkern-Profile

Die Probenahme des südtoskanischen Basements wurde anhand von Bohrkernen der Fa. RI.MIN. durchgeführt. Eine vollständige Dokumentation sämtlicher Bohrpunkte mit geographischen Lageplänen und geologischen Kernbeschreibungen stand zur Verfügung. Anhand der beschränkten Lagerkapazitäten war die Auswahl gewünschter Bohrkern-Beprobungen begrenzt. Von den noch vorhandenen Kernen wurden diejenigen ausgewählt, die im Bereich von Sb-Mi-



Legende:

q: Neoautochthon, Liguriden, Scisti policromi und Maccigno-Sandstein
 cv: Calcare cav. und Calcari strati
 g: Gavorrano-Granit
 p: Boccheggiano-Phyllite und Hornfelse;
 durchgezogene und gestrichelte Linien: Störungen.

Abb. 3: Geotektonische Skizze mit Position der untersuchten Bohrkerne, verändert nach ARISI ROTA et al. (1971). Ziffern = Bohrkernnummern in dieser Arbeit (s. weiter Tab. 1).

neralisationen liegen und gleichzeitig maximale Basement-Mächtigkeiten aufweisen. Bohrkerne von Sb-Aufschlußbohrungen aus den Minenbezirken sind nicht konserviert worden. Die Kernbeschreibungen dieser Aufschlußbohrungen zeigen, daß die Bohrungen nach Durchteufung des Calcare cavernoso lediglich 10 bis 15 m weiter durch Serien des Basements vorge- trieben und dann abgebrochen worden sind. (Der konservierte Kernbereich der Bohrung Poggio Vaccaro, in Nähe zum Tafone-Bezirk, besitzt eine grö- ßere Anzahl von erhöhten Sb-Konzentrationen im Calcare cavernoso. Der Kernbereich des Basements ist auch hier nicht konserviert worden.)

Die Kerne der Bohrungen von Castel di Pietra (Kern 9) und Fenice Capanne (Kern 7) waren annähernd vollständig konserviert und systematisch zu beproben. Alle anderen Kerne waren in Form von kurzen Kernstücken ein- zeln verpackt. Eine genaue Teufenangabe war vorhanden. Die Probennahme erfolgte durch Abschlagen eines Kernstückes. Dieses hatte in der Regel eine Länge von 5 - 15 cm und einen Durchmesser von 4.5 - 5.5 cm. Teilwei- se lagen für die Beprobung bereits halbierte Kernstücke vor. Die Pro- benentnahmepunkte der untersuchten Bohrkerne sind in den Abb. 48 b, 49 b, 50 b und 51 b angegeben. Durch diese Art der Probennahme konnte doch ei- ne systematische Erfassung der Gesteine über den gesamten Kernbereich der meisten Bohrungen erreicht werden.

Bohrkern-Bezeichnung in dieser Arbeit		Bohrkern-Bezeichnung der Fa.RIM.IN		Proben- anzahl	Analysen- anzahl	Teufen-Bereich (Meter)
Name	Kern Nr.	Alte Nr.	Neue Nr.			
Niccioleta	1	Niccioleta Vecchia	78	159/16	73	70
Niccioleta	5	Torricella	77	173/16	296	288
Niccioleta	11	M.Rinieri	82	134/16	13	13
Boccheggiano	2	Poggio Valle Bula	197	163/16	153	162
Boccheggiano	4	Boccheggiano	316	169/16	177	177
Boccheggiano	8	Boccheggiano	303	166/16	70	70
Fenice Capanne	3	Casa Serrabottini	16	246/16	178	182
Fenice Capanne	6	Serrabottini	26	228/16	252	251
Fenice Capanne	7	Capanne Vecchie	39	242/16	159	148
Castel di Pietra	9	Castel di Pietra	2	4/21	120	120
Poggio Vaccaro	10	Poggio Vaccaro	2	13/26	114	117
Campiglia	12	Campiglia	6	2/15	3	3
Campiglia	13	Campiglia	7	3/15	19	18
Campiglia	14	Campiglia	5	4/15	5	4
				Summe	1632	1632

Tab. 1: Kernbezeichnungen der untersuchten Bohrungen in der Südtoskana.

b) Profile Levigliani und Calamita

Das geochemische Profil der Apuaner Abfolge wurde entlang einer neuen Straße aufgenommen, die zu einem Marmorbruch südlich des Monte Corchia Gipfels führt. Die Lage des Profils ist in den Abb. 4 und 5 dargestellt. Die Ortschaft Levigliani befindet sich im südlichen Abschnitt der Apuaner Alpen, etwa 11 km (Luftlinie) östlich von Massa. Die Probenanzahl beträgt 105. Für die geochemischen Analysen wurden 41 Proben aus den Einheiten P_1 und P_1t (s. Profil a-b in Abb. 4) ausgewählt.

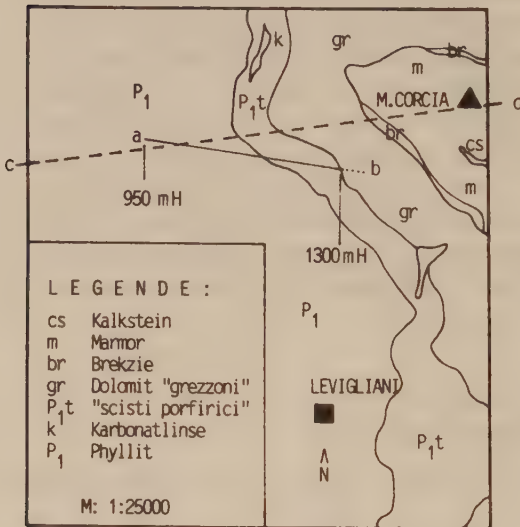


Abb. 4: Profil Levigliani/Apuaner Alpen. Geologischer Kartenausschnitt mit Lage des aufgenommenen Straßenprofils a-b (begradigt) verändert nach GIGLIA (1967). Profil c-d siehe Abb. 5 unten.

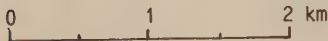


Abb. 5: Geologischer Profilausschnitt c-d aus dem Bereich der Probenahme, verändert nach GIGLIA (1967).

Weitere Proben wurden im Bereich der Hg-Lagerstätte Levigliani und auf den alten Halden der aufgelassenen Hg-Mine Ripa (zwischen den Ortschaften Querceta und Seravazza) genommen.

Für die geochemische Bearbeitung wurde weiterhin ein Straßenprofil auf der Halbinsel Calamita/Ostelba mit 18 Proben aufgenommen. Das Profil verläuft entlang der Straße von Capoliveri nach Süden bis auf die Höhe von P.della Calamita (Probenahmeplan von Elba im Anhang).

Die Proben der beiden Straßenprofile von Levigliani und Calamita hatten ein Gewicht von je 1 - 2 kg.

c) Plio-pleistozäne Magmatite

Alle größeren Vorkommen der plio-pleistozänen Magmatite der Südtoskana wurden beprobt. Im ganzen wurden 13 verschiedene Vorkommen auf dem Festland und auf der Insel Elba aufgenommen (s.Tab.2). Die Anzahl der Proben je Komplex richtete sich nach Größe des Oberflächenausmaßes (Probenahmepläne im Anhang, Kap.12). Das Gewicht der Proben lag bei 2 - 3 kg.

		n
VULKANITE	Mittellelba-Porphyr	20
	Westelba-Porphyr	6
	San Vincenzo	17
	Roccastrada	11
	Orciatico	5
	Montecatini V.C.	6
	Monte Amiata	21
	Radicofoani	6
PLUTONITE	Monte Capanne	32
	Botro ai Marmi	5
	Gavorrano	11
	Castel di Pietra	22
	Ganggesteine Mte.Cap.	13

Tab.2: Liste der untersuchten südtoskanischen Magmatitvorkommen mit Anzahl der Proben (n).

2.2. Aufbereitung

Für die geochemischen Analysen wurde Probenmaterial von Straßenprofilen, Bohrkernen, Magmatiten und von einigen Bodenproben aufbereitet.

a) Gesteinsmaterial der Bohrkern und Straßenprofile

Die Bohrkernproben, die zum überwiegenden Teil aus ganzen Kernstücken bestanden, wurden in zwei Hälften senkrecht zur Schieferung bzw. Schichtung auseinandergesägt. Die eine Hälfte wurde weiter aufbereitet, die andere Hälfte blieb als Referenzstück für weitere Untersuchungen zurück. Das für die geochemischen Analysen bestimmte Material wurde mit Hilfe eines Backenbrechers zerkleinert und anschließend in einer Scheibenschwingmühle mit Silit-Einsatz zu analysenfeinem Pulver ($60\text{ }\mu\text{m}$) zermahlen. Für die Röntgenfluoreszenzanalysen wurden Preßtabletten mit 3.5 g Substanz Somarmix/Somarblend (Mischungsverhältnis 1:1) und 1.5 g Gesteinspulver mittels einer hydraulischen Preßvorrichtung in Aluminiumformen hergestellt. Von einer Anzahl von Proben wurden zusätzlich Schmelztabletten mit dem Mischungsverhältnis Lithiumtetraborat zu Probenpulver von 2:1 gegossen. Bei diesen Proben wurde der Glühverlust (nach 1.5 h im Schmelzofen, T: 950°C) bestimmt.

b) Gesteinsmaterial der Magmatite

Jede Magmatitprobe wurde nach dem Backenbrecherdurchgang mit Hilfe eines Probenteilers statistisch heruntergeviertelt. Referenzstücke wurden auch hier für die weitere Bearbeitung zurückbehalten. Der anschließende Aufbereitungsvorgang bis zur Tablettenform wurde analog der obigen Beschreibung durchgeführt.

c) Bodenproben

Für einige Kontrollbestimmungen von Spurenelementen an der Atomabsorption (AAS) wurden Bodenproben einer Profillinie des Gebietes Frassine I (Bericht zur Sb-Bodenproben-Prospektion - KLEMM et al., 1982) aufbereitet. Nach dem Trocknen der feuchten Proben im Wärmeofen bei 70°C , wurde das Material in der Scheibenschwingmühle, gleich den Gesteinsproben, analysenfein gemahlen. Um einen Verlust an leichtflüchtigen Elementen zu vermeiden, wurden mit verschiedenen Säuren Kaltextraktionsaufschlüsse

getestet. Von den Aufschlüssen mit Königswasser, Salpeter-, Ameisen- und Salzsäure ergaben die höchsten Sb-Extinktionssignale die Aufschlüsse mit kalter konzentrierter Salzsäure. Dementsprechend wurde das pulverisierte Bodenmaterial für die AAS-Analysen mit konzentrierter Salzsäure 5 h lang auf einer Rotationsmaschine kalt extrahiert.

2.3. Geochemische Analytik

Haupt-, Neben- und Spurenelemente aller Gesteinsproben wurden mit der Röntgenfluoreszenzspektralanalyse bestimmt. Kontrollmessungen wurden mit dem Verfahren der Atomabsorption durchgeführt.

a) EDRFA - Messungen

Für die quantitative Bestimmung der Haupt-, Neben- und Spurenelemente wurde ein energiedispersives, vollautomatisches Röntgenfluoreszenzgerät der Firma EG & G Instruments vom Typ TEFA 6111 verwendet. In einem Meßdurchgang wurden 23 Proben und eine Referenzprobe unter jeweils gleichen Meßbedingungen und einem entsprechend angepaßten Korrekturprogramm auf Haupt- und Neben- bzw. auf Spurenelemente analysiert. Die Korrekturprogramme wurden von Prof. Weber-Diefenbach entwickelt. Die Anpassung des Spurenelement-Korrekturprogramms mit der Neuaufnahme des Elements Sb wurde unter Anleitung von wissenschaftlichen Mitarbeitern vorgenommen. Für dieses neue Programm wurden internationale Gesteinsstandards mit Sb-Gehalten zwischen 1 und 3000 ppm geimpft. Die mit dieser Methode bestimmten Elemente, die Meßbedingungen und Nachweisgrenzen sind in den Tab. 3, 4 und 5 angegeben.

Die Ergebnisse der Spurenelementbestimmungen von V, Cr und Co sind auf Grund der Peak-Überlagerungen von TiK β , VK β und FeK β als halbquantitativ zu bewerten.

b) AAS - Kontrollmessungen

Die Kontrollmessungen wurden an einem 2-Strahl-Atomabsorptionsspektrometer der Firma Philips, vom Typ Pye Unicam SP 1900 durchgeführt, stabilisiert mittels Deuterium-Untergrundkompensation. In erster Linie

wurden Sb-Bestimmungen durchgeführt, die mit den entsprechenden Ergebnissen der EDRFA-Messungen verglichen werden sollten. Für die anderen Spurenelemente lagen bereits zufriedenstellende Vergleichsergebnisse vor. Neben der Bestimmung von Sb wurden weitere Elemente, wie As, Cd, Hg und Ag, gemessen (in: KLEMM et al., 1982).

Die Sb-Gehalte von Bodenproben wurden mit zwei verschiedenen Verfahren, dem normalen AAS-Betrieb und dem Betrieb mit der Graphitrohr-Küvette (Flammenloser Betrieb) bestimmt. Matrixeffekte, Effekte, die sich durch die mehr oder weniger kontinuierliche Abnutzung des Graphitrohres ergaben, und die Abhängigkeit vom zeitlichen Abstand der Einzelmessungen auf die Höhe des Signals machten die Messungen im flammenlosen Betrieb sehr problematisch und ausgesprochen zeitaufwendig. Die Sb-Signale waren sehr unregelmäßig und mehrgipfelig im Vergleich zu anderen Extinktionssignalen, wie beispielsweise die von Cd oder Ag, die sich scharf abzeichneten. Andere Untersuchungen zur Messung von Sb bestätigen die problematische Bestimmung mit der AAS-Methode: "Die direkte Analyse der Elemente As, Se und Sb aus der Aufschlußlösung wird durch die Matrixeffekte sehr erschwert bzw. vielfach unmöglich gemacht. Dies gilt insbesondere für die Bestimmung mit der flammenlosen AAS" (HERMANN, 1979).

Die Messungen im normalen AAS-Betrieb ergaben dagegen im Konzentrationsbereich von 1 - 1000 ppm Sb Werte, die mit den entsprechenden EDRFA-Daten gut zu vergleichen waren (Abb. 6). Die Sb-Konzentrationen des Untersuchungsmaterials dieser Arbeit liegen mit wenigen Ausnahmen alle weit unterhalb von 500 ppm.

Alle Sb-Bestimmungen dieser Arbeit wurden im routinemäßigen Meßverfahren mit der EDRFA durchgeführt.

Haupt- und Nebenelemente	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃				
Spurenelemente	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba

Tab.3 : Haupt-, Neben- und Spurenelemente, die im routinemäßigen Verfahren mit der EDRFA bestimmt wurden.

	Röhre	Filter	Röhren- strom (μ A)	Röhren- spannung (kV)	Energie- bereich (kV)	Zeit (s)
Haupt- und Nebenelemente	Mo	ohne	200	10	0 - 10	100
Spurenelemente	Mo	MO	100	45	0 - 40	200

Tab.4 : EDRFA - Meßbedingungen für die quantitative Bestimmung der Elemente.

%		ppm	
SiO ₂	59.54 - 75.85	V	2 - 250
Al ₂ O ₃	10.74 - 20.55	Cr	6 - 250
Fe ₂ O ₃	1.34 - 10.98	Co	2 - 42
MgO	0.03 - 2.73	Ni	3 - 160
CaO	0.33 - 8.26	Cu	5 - 67
Na ₂ O	0.42 - 8.96	Zn	10 - 240
K ₂ O	2.85 - 15.38	Rb	12 - 530
TiO ₂	0.04 - 1.05	Sr	10 - 990
P ₂ O ₅	0.01 - 0.54	Y	12 - 740
MnO	0.03 - 2.73	Zr	33 - 1200
		Sb	1 - 3000
		Ba	45 - 1300
		Pb	5 - 440

Tab.5 : Konzentrationsbereiche der Standardproben der hauptsächlich verwendeten EDRFA-Korrekturprogramme.

Linie: 217.6 nm
 Lampe: Hohlkathode (mit Deuterium-Untergrundkompensation)
 Flamme: Luft/Acetylen
 Aufschluß: Kalt-Extraktion mit 37%-iger HCl
 5 Stunden mittels Schüttelmaschine
 Eichung: Titrisol-Standard-Lösung
 Korrektur: Additionsfaktor: $F_1: 1.2$ (Bereich: 1-3 ppm)
 $F_2: 1.32$ (Bereich: 4-6 ppm)
 $F_3: 1.44$ (Bereich: 6 ppm)
 Int.Standard: VS-N (800 ppm Sb) Faktor: 1.646
 Linearer Meßbereich: 1 - 20 ppm

Tab. 6 : Aufschluß-, Meß- und Korrekturbedingungen für die Sb-Kontrollmessungen mit der AAS.

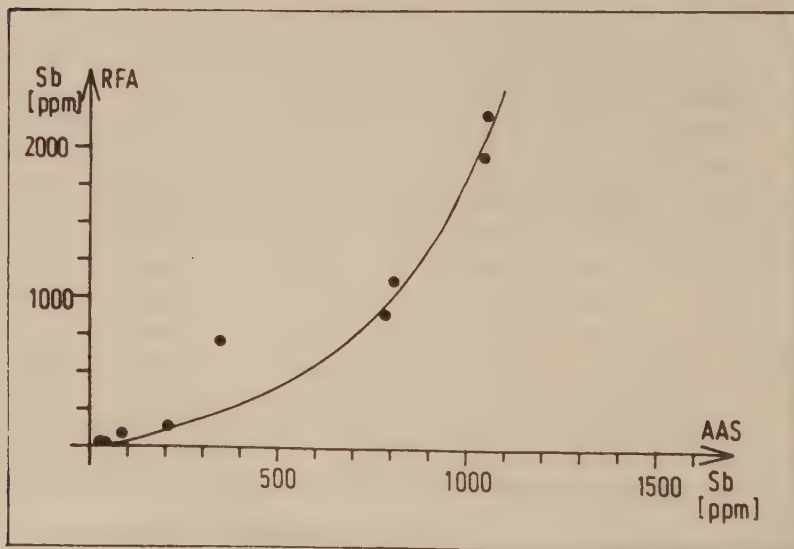


Abb. 6 : Vergleich der Analysendaten von Sb - Bestimmungen mit der ED RFA und AAS im Normalbetrieb an Bodenproben des Gebietes Frassine I .

2.4. Aufbereitung des geochemischen Datenmaterials

Das geochemische Datenmaterial wurde für die statistische Weiterbearbeitung mit Hilfe der elektronischen Datenverarbeitung aufbereitet.

Die Analysendaten der jungmagmatischen Gesteine wurden auf einem Computer der Marke APPLE II Euro Plus bearbeitet.

Die Daten der geochemischen Profile der Apuaner-, Calamita- und der Bohrkernabfolgen wurden auf Lochkarten eingegeben und mit dem Datenbanksystem SIR, am Leibniz-Rechenzentrum (LRZ) der Bayerischen Akademie der Wissenschaften/München auf Magnetband abgespeichert. Die weitere Bearbeitung fand anfangs durch Eingabe von Steuerkarten, später am Bildschirm statt. Die statistischen Prozeduren wurden auf Grundlage des Statistik-Programm-Systems für die Sozialwissenschaften (SPSS 8; NIE & HULL, 1980) durchgeführt.

Als problematisch erwies sich die Behandlung der geochemischen Daten der Bohrkernprofile. Auf Grund der Probennahme waren die einzelnen Bohrkernstücke klein und daher auch von geringem Gewicht. Dadurch konnten die vorhandenen Inhomogenitäten in der petrographischen Zusammensetzung vieler Proben nicht eliminiert werden; sie wirkten sich dann aber empfindlich auf die geochemische Zusammensetzung aus. Auf Grund der großen Anzahl der Bohrkernproben war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, jede einzelne Probe petrographisch auch bezüglich der Inhomogenitäten zu beschreiben, um die Auswertung der geochemischen Analysendaten in jedem Fall sauber handhaben zu können. Die Inhomogenitäten verursachten besonders die Kluft- und Skarnmineralisationen in den Gesteinsproben. Weiter bestanden viele Bohrkernproben aus den Deckschichten zum Teil aus Karbonat und Tongestein; die Basementproben waren häufig zur einen Hälfte aus Phyllit und zur anderen Hälfte aus Evaporit zusammengesetzt. Um wenigstens einen Teil der Proben besser erfassen zu können, wurden drei Bohrkern (Kern 1/Niccioleta, Kern 2/Boccheggiano und Kern 3/Fenice Capanne) mit jeder einzelnen Probe exemplarisch nach petrographischen Merkmalen der Tab.7 beschrieben. Damit sollte eine zusätzliche Auswahl- und Sortierungsmöglichkeit der geochemischen Daten ermöglicht werden. Der Inhomogenität von einzelnen Proben wurde insoweit Rechnung getragen, als bei unterschiedlich petrographischer Zusammensetzung einer Probe zwei zusätzliche Spalten eingeführt wurden, die diesen Tatbestand berücksichtigten. Beispielsweise konnten so Proben, die zur einen

Hälfte aus kristallinem Schiefer und zur anderen Hälfte aus einer Kluftfüllung bestanden, von anderen Proben reiner Zusammensetzung unterschieden werden. Alle Bohrkernproben wurden vom Hangenden zum Liegenden durchnummeriert, wobei die Stratigraphie und Lithologie im Wesentlichen von den Originalbohrkernbeschreibungen übernommen wurde. Traten Besonderheiten in der geochemischen Zusammensetzung, wie z.B. erhöhte Sb-Gehalte, auf, wurden die Proben anhand des Referenzstückes überprüft. Ansonsten erwies sich diese Behandlung des Bohrkernmaterials als ausreichend für die Interpretation des geochemischen Datenmaterials.

SUBN1	Mehrere Proben einer Teufe
SUBN2	Unbestimmt
KERNNR1	Bohrkernbezeichnung 1
KERNNR2	Bohrkernbezeichnung 2
TEUFE	Bezogen auf die Geländeoberfläche
STRTGRF1	Grob-Stratigraphie
STRTGRF2	Originalbeschreibung
STRTGRF3	Neuaufnahme
FARBE1	Farbe - Probe homogene Zusammensetzung
FARBE2	Farbe - inhomogene Zusammensetzung
PETRO1	Petrographie - Probe homogene Zus.setz.
PETRO2	Petrographie - Probe inhomogene Zus.setz.
TEXTR1	Textur - homogen
TEXTR2	Textur - inhomogen
MI	Metamorphose
SILIK1	Silikatminerale - homogen
SILIK2	Silikatminerale - inhomogen
EZ	Erzmineralisation
EV	Erzverteilung
EMINR1	Erzminerale - homogen
EMINR2	Erzminerale - inhomogen
EH	Erzgehalt

Tab.7: Variable Labels für die Beschreibung der Bohrkernproben von Niccioleta (Kern1), Boccheggiano (Kern2) und Fenice Capanne (Kern3). Value Labels und vollständige Beschreibungslisten in KLEMM et al.(1982).

2.5. Sonstige Untersuchungen

Zur Unterstützung der geologischen und geochemischen Untersuchungen wurden zusätzlich folgende Arbeiten durchgeführt:

- Anfertigung und Durchsicht von rund 100 Erzanschliffen
- Anfertigung und Durchsicht von rund 120 Dünnschliffen
- Diffraktometeruntersuchungen
- Ableuchten des gesamten geochemischen Untersuchungsmaterials mit der UV-Lampe auf Scheelitmineralisationen
- Pollenuntersuchungen an graphitreichen Schieferen der Boccheggiano-Formation (in Auftrag gegeben).

I

PLIO-PLEISTOZÄNE MAGMATISCHE GESTEINE DER SÜDTOSKANA

3. EINFÜHRUNG ZUM GEOLOGISCHEN RAHMEN DER SÜDTOSKANISCHEN MAGMATITE

Die Entstehung der Sb-Mineralisationen der Südtoskana steht in deutlicher Beziehung zur jungen Tektogenese dieses Raumes. Der Zusammenhang zwischen plio- bis pleistozänem Magmatismus und Sb-Metallogenese ist dagegen noch unklar. Die magmatischen Gesteine können nicht a priori als die primären Sb-Muttergesteine der südtoskanischen Vererzungen ausgeschlossen werden. Mit der geochemischen Untersuchung dieser Magmatite wird in dieser Arbeit versucht aufzuklären, ob diese als Sb-Muttergesteine in Frage kommen können und welcher Art die Beziehungen zwischen Magmatismus und Sb-Vererzungen sind.

3.1. Unterteilung der Magmatite

Zu den Magmatiten der Südtoskana liegt ein umfangreiches Literaturmaterial vor. Allgemeine, einführende und zusammenfassende Arbeiten sind beispielsweise die von BORTOLOTTI & PASSERINI (1970), BARBERI, INNOCENTI & RICCI (1971), MARINELLI (1975) und von PICHLER (1970, 1980).

Nach einer Übersicht zur Magmeneinteilung wird eine Auswahl an neueren Daten und Interpretationen zur Krustenentwicklung, zum -aufbau und zur Magmengenese in der Südtoskana vorgestellt.

Die jüngere magmatische Entwicklung im Nordapennin ist durch zwei Stadien gekennzeichnet :

- basische und ultrabasische Magmatite (Ophiolite) der Ligurischen Einheit; Alter: Oberjura bis Neokom; Ablagerungsraum: Eugeosynklinale; Initialstadium
- intermediäre bis saure Magmatite (Plutone und Vulkane) der Toskanischen Einheit; Alter: Obermiozän bis Quartär; Ablagerungsraum: Mio-geosynklinale; Postorogenes Stadium.

Gegenstand dieser Untersuchungen sind die sauren und intermediären Gesteine, da der Ligurischen Einheit, bezüglich der Sb-Vererzungen, lediglich die Funktion als weitgehend impermeable Deckschichten im Hangenden der Sb-Vererzungen zukommt (NEUMANN, 1979; KLEMM & NEUMANN, 1984).

Die intermediären bis sauren Magmatite werden von MARINELLI & MITTEMPHERGER (1966) untergliedert in :

1. pliozäne Intrusiva : Granite und Granodiorite (Monte Capanne, Porto Azzuro, Montecristo, Giglio, Botro ai Marmi, Gavorrano, Castel di Pietra, Roccastrada)

2. plio-pleistozäne Extrusiva: Alkalirhyolithe, Rhyolithe, Dazite (Roccastrada, San Vincenzo, Monte Amiata)
3. pleistozäne Extrusiva: Trachyte, Latite, Selagite (Radicofani, späte Laven des Monte Amiata, Orciatico, Montecatini)

Die Zentren der magmatischen Aktivität wandern in der Südtoskana mit abnehmenden Alter von Westen nach Osten. Die ältesten Magmatite sind die der Insel Capraia mit Vulkaniten des Obermiozäns (Latite: 9.5 Ma, Quarzlatite: 7.4 Ma, Trachybasalte: 4.8-4.9 Ma; BORSI et al., 1967). Die ältesten Gesteine dieser Arbeit sind die des Monte Capanne Plutons (6.4-7 Ma, BORSI et al., 1967), die jüngsten sind die des Monte Amiata (0.43 Ma, EVERNDEN & CURTIS, 1965).

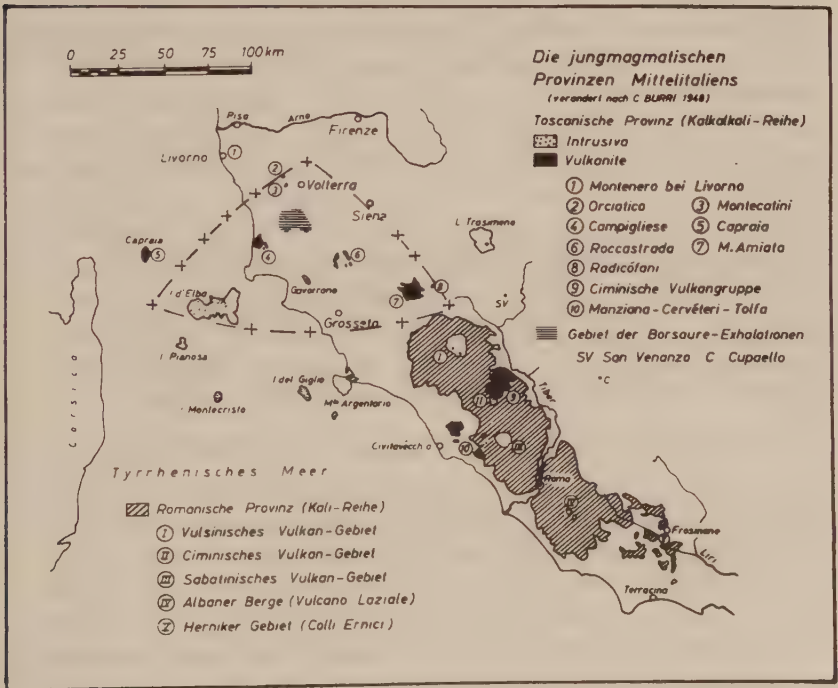


Abb. 7: Die jungmagmatischen Provinzen Mittelitalien, PICHLER (1970).
+ - + - + : In dieser Arbeit untersuchte Magmatite.

3.2. Krustenentwicklung - Tektonik - postmagmatische Aktivität

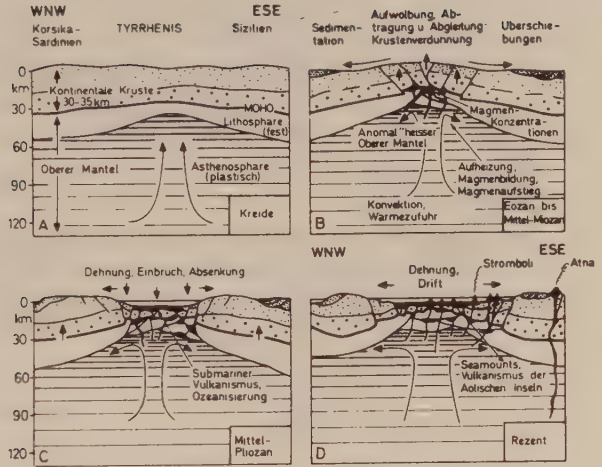
Die heutige Krustenzusammensetzung im Bereich der Südtoskana wird in der Literatur anhand von geophysikalischen Daten unterschiedlich interpretiert. Die Studien zur Krustenentwicklung seit dem Mesozoikum führen zu prinzipiell verschiedenen Modellvorstellungen bei den Autoren. Beides ist natürlich gegenseitig abhängig und von Relevanz sowohl für die junge Magmengenese der Südtoskana wie auch für die Sb-Metallogenese. Aus diesem Grund sei nachfolgend eine Auswahl der unterschiedlichen Interpretationen vorgestellt.

Zur Krustenentwicklung

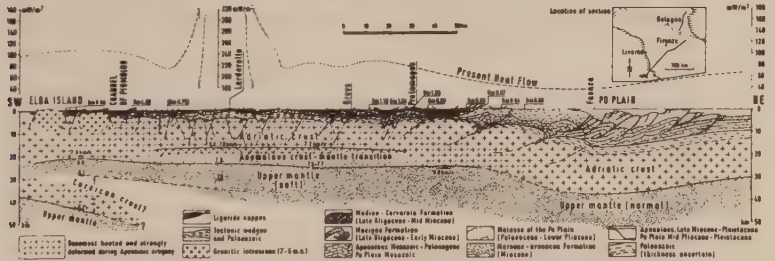
1. Nach ALVAREZ et al. (1974) entwickelt sich an der Grenze Oligo/Miozän (25 Ma) mit der Loslösung der korsisch-sardisch-calabrischen Mikroplatte von Südfrankreich (Provence) im Aquitan der Ligurische Ozean. Ab dem Oberoligozän bis zu Beginn des Mittelmiozäns treten auf Sardinien Grabenbildung und Andesitvulkanismus auf. Diese 1. Entwicklungsphase wird durch die Kollision von Korsika mit der sialischen Kruste des Nordapennin im oberen Aquitan beendet. Hierdurch wird die Rotation (entgegen dem Uhrzeigersinn) Korsikas bei 32° gestoppt. Anschließend bricht im unteren Burdigal die sardisch-calabrische Mikroplatte von Korsika ab und setzt unter Rotation die Driftbewegung nach SE fort. Diese 2. Phase endet durch Kollision von Sardinien (nach Rotation um 65°) mit Nordafrika auf der Höhe von Tunesien. Mit der Ablösung Calabriens von Sardinien im Mittelmiozän setzt die 3. Phase ein. In der 4. Phase (Pliozän-rezent) driftet Calabrien weiter nach SO bis in die heutige Position.

2. Von GIESE, GÖRLER, JACOBSSHAGEN & REUTTER (1980) werden die westlichen mediterranen Gebirgssysteme als Kollisionsorogene interpretiert. Die geologische Entwicklung bis zum oberen Oligozän ist komplex. Zwischen den Westalpen/Korsika und dem Nordapennin ist ein Doppelorogen entstanden. An der Wende Eozän/Oligozän wechselt im Bereich Korsika und Nordapennin die Einfallrichtung der Subduktionszone von NE nach SW. Im unteren Miozän tauchen Randbereiche der korsischen Platte unter den Westrand der Adriaplatte, unter die toskanische Kruste, ein. Nach Ansicht der Autoren liegt heute im Bereich des südtoskanischen Raumes Krustenverdopplung vor (s. Abb. 8c).

Abb. 8

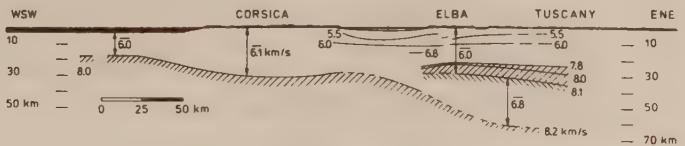


8a:
Modell zur Entstehung des Tyrrhenischen Meeres von PICHLER (1981).



8b:

REUTTER et al. (1983): Krustenprofil des Apennin von Elba bis in die Poebene.



8c:

GIESE et al. (1980): Krustenprofil Balearisches Meer - Korsika - Toskana. Die Krusten / Mantel - Grenze der Europäischen Platte taucht von WSW (ozeanische Kruste) nach ENE von <20 km auf >60 km ab. Eine Krustenverdoppelung im W indiziert Subduktion der Europäischen und/oder Obduktion der Adriatischen Platte.

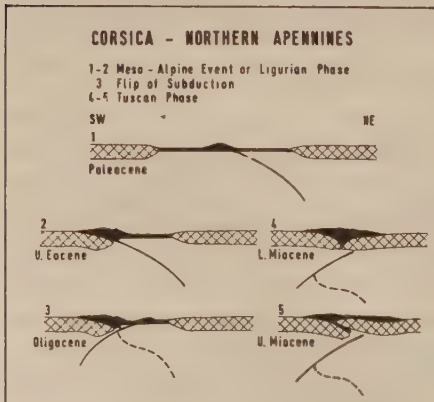
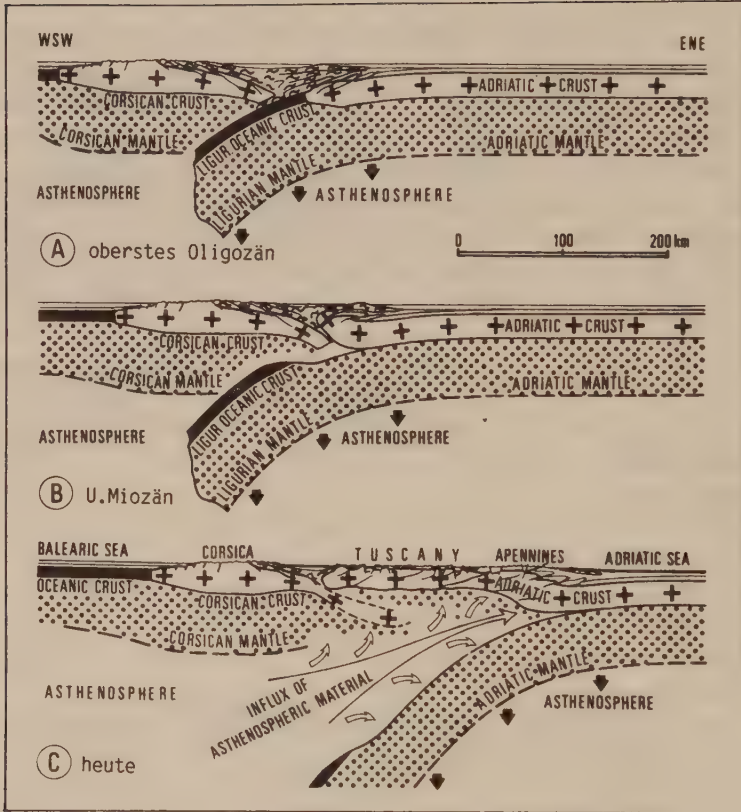


Abb. 8 d:

Oben: Kontinent-Kollision zwischen Korsika/Sardinien (Fragmente Europas) mit der kontinentalen Adriatischen Platte.

Links: Geotektonische Entwicklung im Korsika-Nordapennin-Doppelorogen.

Aus GIESE et al. (1980).

3. Im Gegensatz zu den obigen Interpretationen werden die Krustener-eignisse dieses Raumes von MARINELLI (1975) durch einen stationären "Hot Spot" erklärt, über dem sich die Lithosphärenplatte mit einer Geschwindigkeit von rund 1 cm/a nach Westen bewegt.

4. Im Bereich der Thyrrhenis kommt es nach Auffassung von PICHLER (1981) in der Kreide zu einer Astenosphären-Aufwölbung. Im Eozän bis Mittelmiozän beginnt die Kruste über dem Plume sich aufzuwölben. Zunehmend tritt Dehnung und Krustenverdünnung mit randlichen Überschiebungen und Faltungen ein. Im Obermiozän wird die randliche Einengungstektonik von distraktiver Bruchtektonik abgelöst, und der Aufstieg des Gebirges im orographischen Sinne beginnt. Die sich öffnenden Dehnungsspalten dienen dem Magmatismus als Aufstiegswege für plutonische und vulkanische Schmelzen.

Tektonik

Die vorherrschenden Richtungen der Südtoskana sind die apenninische NW-SO- und die antiapenninische NO-SW- Richtung. Die meisten Zentren der plutonischen und vulkanischen Magmenkomplexe sind an die NW-SO-Richtung

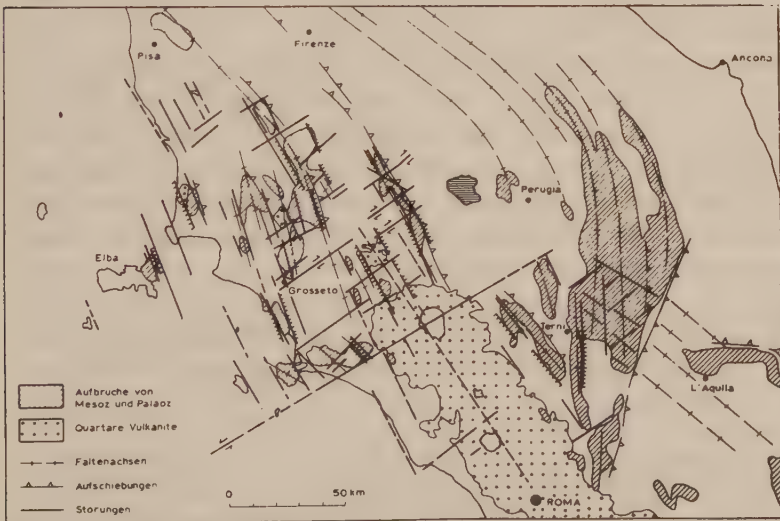


Abb. 9: Schema der Hauptbruchlinien im Toskanisch-Umbrischen Apennin und ihre Beziehungen zu den Hauptbruchlinien und zu den jungen Vulkan-gebieten.: PICHLER (1970) nach BODECHTEL (1969).

gebunden. Auf einem apenninischen Lineament liegen der Monte Amiata und, in südöstlicher Fortsetzung, die drei Zentren der nordromanischen Vulkangebiete. Die Vulkanite von San Vincenzo und Roccastrada sind wie die meisten der Inseln auf dem Schelfbereich an Horste oder Lineamente der apenninischen Richtung geknüpft. Dies gilt weiter für die Subvulkanite von Orciatino und Montecatini V.C. und die Plutone von Gavorrano und Castel di Pietra. Folgende Richtungen und Bezeichnungen treten auf:

1. NW-SO Apenninische Richtung (dominiert im Bereich des nördlichen Tyrrhenischen Meeres; Graben-, Horst- und Randverwerfungen in bc)
2. NO-SW Antiapenninische oder tunesische Richtung (Lipari, Panarea, Stromboli; Blattverschiebungen in ac)
3. N-S bis NNO-SSW Tyrrhenische Richtung (dominiert auf Korsika und Sardinien; vulkanische Seamounts auf dem Tiefseeboden)
4. $\pm$ O-W Siculische Richtung (südtalienischer Kontinentalabfall, N-Sizilien, S-Italien, Äolischen Inseln und Ustica)
PICHLER (1981).

Postmagmatische Aktivität

Anhaltende seismische Aktivität und rezenter Vulkanismus in Südtalien zeigen, daß die geotektonische Entwicklung des Nordapennin noch nicht abgeschlossen ist. Das Ausklingen der magmatischen Tätigkeit in der Südtoskana zeigen etwa 50 Lokalitäten mit Gasaustritten und weit über 1000 aktive Thermal- und Mineralquellen an. Die Orte der Gasexhalationen wie auch die der Quellaustritte und Sintervorkommen sind tektonisch kontrolliert. Weit verbreitet sind Travertinvorkommen.

Einige Travertingesteine enthalten Spuren von Arsensulfiden (100-1600 ppm As) und Cinnabarit (10-100 ppb Hg) (DESSAU, 1977). Sb wurde lediglich in einigen wenigen Travertingesteinen mit Spurengehalten im ppm-Bereich bestimmt. Die Travertine im Gebiet der bedeutenden Sb-Vererzungen enthalten im Durchschnitt 102 ppb Hg, die "Soffioni" im Bagnore-Geothermalfeld führen mitunter ebenfalls etwas Hg (DESSAU, 1977). In 3 von 4 Quellwasserproben hat WAGNER (1980) deutlich überhöhte Gehalte (zwischen 106.5 und 386.5 mg/l - Normalwerte liegen bei 1-3 mg/l) an organisch gebundenem Kohlenstoff festgestellt. In den Geothermalfeldern von Larderello und Monte Amiata treten etliche Soffionen aus. Die O-Isotopenbestimmungen am Wasserdampf haben bestätigt, daß es sich um vadose Oberflächenwässer handelt (FERRARA et al., 1965).

Zu diesen Phänomenen tritt ein generell erhöhter geothermischer Gradient im Bereich der Südtoskana. In den 4 Geothermalfeldern (Larderello-Travale, Roccastrada, Monte Amiata, Orciatico-Montecatini V.C.) liegt der Gradient zwischen 3 und 10 m (Durchschnittswert von Mitteleuropa: 30 m). Außerhalb der anormalen Gebiete wird ein durchschnittlicher Gradient von 15 - 25 m angegeben (PERUSINI et al., 1979; CATALDI et al., 1978).

3.3. Geochemische Literaturdaten zur Magmengenese

Nach weitgehender einstimmiger Auffassung verschiedener Bearbeiter sind die sauren bis intermediären, westlichen Magmatite der Südtoskana durch mehr oder weniger vollständige Krustenanatexis entstanden (PICHLER, 1970; DEPUY & ALLEGRE, 1972, MARINELLI & MITTEMPHERGER, 1975; TAYLOR & TURRI, 1976; HAWKESWORTH & VOLLMER, 1979). Die Genese der intermediären bis leicht basischen Vulkanite (Monte Amiata, Radicofani, Orciatico und Montecatini V.C.) im Osten der Südtoskana ist dagegen noch nicht ganz verstanden und wird in der neueren Literatur verstärkt diskutiert.

Petrographie

Die sauren Vulkanite, viele Gang- und Intrusivgesteine haben einen modalen Gehalt an Cordierit, Granat, an gerundeten Zirkonen und Sanidin mit mikroperthitischen Quarzeinschlüssen. Der hohe Gehalt an Aluminium, die exogenen Einsprenglinge und die dem Quarz-Orthoklas-Albit-Eutektikum entsprechende Zusammensetzung der glasigen Grundmasse der Monte Amiata-Laven, werden als Hinweis auf anatektischen Ursprung der Schmelzen betrachtet (BARBERI et al., 1967; PICHLER, 1970)*.

Chemie

Von einem zunehmenden K/Rb-Verhältnis der südtoskanischen Magmatite von Westen nach Osten schließen DEPUY & ALLEGRE (1972), daß in diesem Raum mit zunehmendem Gesamtdruck die Krustendicke in derselben Richtung zunimmt (auf Grundlage der klassischen Experimente von Winkler) und damit der partielle Aufschmelzungsgrad der Magmen abnimmt. Die Autoren berechnen die Wanderung der Eruptivzentren von W nach O mit 2 - 4 cm/a, was in der Größenordnung sich bewegender Lithosphärenplatten liegen würde.

* Petrographisches Datenmaterial zu den südtoskanischen Magmatiten des weiteren in: BARBERI et al. (1967), PICHLER (1970), POLI et al. (1982), DUPUY & ALLEGRE (1972), BARBERI & INNOCENTI (1967).

Isotopenchemie

Für anatektischen Ursprung der südtoσκanischen Magmatite sprechen die δO^{18} -Werte ($+11.2\text{‰}$ bis $+16.4\text{‰}$, TAYLOR & TURRI, 1976) und die durchwegs hohen Sr-Isotopenverhältnisse ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.711 - 0.726, BARBERI et al., 1971; 0.7147 - 0.7255 für Roccastrada, San Vincenzo und 0.7118 - 0.7135 für Monte Amiata, Radicofani, HAWKESWORTH & VOLLMER, 1979). Die unterschiedlichen Werte der Sr-, Nd- Isotopenverhältnisse und der δO^{18} - Daten trennen in der Südtoσκana zwei Gruppen von Vulkaniten : die eine mit Roccastrada und San Vincenzo und die zweite mit Radicofani und Monte Amiata. Die hier gemessenen Nd-Isotopenverhältnisse ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) liegen im Bereich von 0.51225 bis 0.51214, gehören damit zu den niedrigsten Werten, die aus rezenten Vulkaniten bekannt sind (HAWKESWORTH & VOLLMER, 1979). Die Daten der Monte Amiata und Radicofani Vulkane lassen nach Ansicht von HAWKESWORTH & VOLLMER (1979) die Möglichkeit zu, daß die Ausgangsschmelzen aus Krusten- und Mantelmaterial zusammengesetzt waren.

In den Gesteinen des Monte Amiata, Radicofani und der Monti Cimini weisen POLI, FREY & FERRARA (1982) einen verglichen mit dem Gehalt an HREE* (9 bis 15 x Chondritnorm) relativ hohen Gehalt an LREE* (150 x Chondritnorm) und eine negative Eu-Anomalie nach. Einer relativen Anreicherung der Elemente K, Rb, Cs, Sr, Ba steht eine Verarmung der Elemente Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Th und Y gegenüber. Nach Ansicht der Autoren deuten die hohen Sr-Isotopenverhältnisse (Radicofani: 0.7119 - 0.7131; Mti.Cimini: 0.7128 - 0.7138; Monte Amiata: 0.7119 - 0.7131) und die niedrigen Sr/Nd-Verhältnisse von kleiner 9 auf Krustenderivate, die hohen Th-Gehalte (30 - 40 ppm) dagegen auf Mantelderivate hin. Das La/Ce - Verhältnis in den Radicofani Vulkaniten nimmt in den jüngeren Laven mit wachsendem Gehalt an K_2O und Seltenen Erdelementen ab. Alle Daten zusammen weisen auf eine vermutliche Hybridisierung von Mantel- und Krustenschmelzen als Ausgangsmagmen der Vulkanite des Monte Amiata, Radicofani und der Monte Cimini hin.

* : LREE = leichte Seltene Erdmetalle, HREE = schwere Seltene Erdmetalle.

Abschließend seien noch die Untersuchungen von HOLM, LOU & NIELSEN (1982) an den vulsinischen Vulkaniten im Übergangsbereich zwischen Toskanischer und Romanischer Magmenprovinz erwähnt. Die hohen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, hohen Sr- und niedrigen Nd- Isotopenverhältnisse, der hohe Gehalt an Rb (400 - 800 ppm) und Th (25 - 125 ppm), sowie die Verteilung der seltenen Erdelemente (LREE / HREE = hoch) und die negative Eu-Anomalie scheint auch in diesem Krustenabschnitt entweder auf einen Mantel anormaler Zusammensetzung oder auf eine im hohen Grad kontaminierte Mutterschmelze der Vulkanite hinzudeuten.

Mit dieser ausführlichen Einleitung zu den geochemischen Untersuchungen dieser Arbeit sei dem Leser eine Auswahl zu dem umfangreichen Literaturmaterial über die südtoσκanischen Magmatite dargelegt. Die obigen Daten, Interpretationen und Modelle zum Krustenaufbau und zur Magmengenese stehen in enger Beziehung zu den eigenen Untersuchungen, die aber, auf Grund der unterschiedlichen Zielsetzung, keine sehr viel weitergehenden Ergebnisse liefern können.

Das Hauptaugenmerk der geochemischen Untersuchungen dieser Arbeit liegt auf der Beantwortung der Frage, ob die jungen südtoσκanischen Magmatite als primäre Muttergesteine der Sb-Konzentrationen in Frage kommen können und welcher Art die Beziehungen zwischen Magmatismus und Sb-Metallogene-se sind.

4. ZUR GEOCHEMIE DER PLIO-PLEISTOZÄNEN MAGMATITE

In dieser Arbeit werden erstmals alle größeren Magmatitkomplexe der Südtoσκana unter einheitlichen Bedingungen der Probennahme, -aufbereitung und geochemischen Analytik untersucht. Zu Beginn der Untersuchungen wird die geochemische Variation des Probenmaterials anhand von Klassifikationsdiagrammen vorgestellt.

Folgende Abkürzungen werden für die Bezeichnung der Magmatitkomplexe benutzt:

<u>Plutonite</u>	<u>Vulkanite</u>	
MC: Monte Capanne	WP: Westelba-Porphyre	RA: Radicofani
GC: MC Ganggesteine	MP: Mittelalba-Porphyre	OR: Orciatice
BO: Botro ai Marmi	SV: San Vincenzo	MO: Montecatini V.C.
GA: Gavorrano	RO: Roccastrada	
CP: Castel di Pietra	MA: Monte Amiata	

4.1. Zur Klassifizierung und Variation der Gesteine

A) Im K_2O / SiO_2 - Diagramm

In das Klassifikationsdiagramm K_2O / SiO_2 von PICHLER (1981) wurden alle analysierten Magmatitproben eingetragen. Die Gesteine des Radicofani-Vulkans liegen im Shoshonite-Feld. Die sogenannten Selagite von Montecatini und Radicofani besitzen sehr hohe K_2O -Gehalte (zwischen 6.86 und 8.04 %) und sind nach dieser Einteilung als extrem K-reiche Banakite zu bezeichnen. Die Banakite bilden das Bindeglied zwischen den shoshonitischen Gesteinen von Radicofani und den zu überwiegender Anzahl im Feld der Toscanite befindlichen Proben des Monte Amiata.

Die Mittelalb-Porphyre besitzen von allen Vulkaniten die höchste Streuung in den Hauptelementen; etwa zu gleichen Anteilen sind die Proben auf die Felder der Toscanite und K-reichen Dazite verteilt. Die San Vincenzo-Vulkanite entwickeln sich von K-reichen Andesiten über K-reiche Dazite zu Rhyolithen und gehen über zu den ausschließlich im Feld der Rhyolite liegenden Vulkaniten von Roccastrada. Die Roccastrada-Vulkanite und die Gavorrano-Intrusiva sind die SiO_2 -reichsten Glieder der südtoscanischen Magmatite. 90 % der plutonischen Proben des Monte Capanne besitzen granodioritischen, 10 % granitischen Charakter. Sämtliche Proben des Castel di Pietra-Plutons liegen im Granodiorit-Feld (Toscanite), besitzen aber deutlich höhere K_2O -Gehalte als die Monte Capanne-Gesteine der Insel Elba. Die Gesteine des Gavorrano-Plutons, in direkter Nachbarschaft zu dem weiter östlich erbohrten Pluton von Castel di Pietra, besetzen mit 70 % der Proben das Granitfeld. Wenn zwischen den Intrusivgesteinen von Gavorrano und Castel di Pietra eine Verbindung bestehen sollte (ist nicht nachgewiesen), dann wäre der Gavorrano-Pluton das höher differenzierte Glied von beiden. In Gesteinen von beiden Komplexen sind Anzeichen einer K-Metasomatose mit extrem K_2O -reichen Proben (K_2O -Werte zwischen 6 und 9 %) vorhanden.

B) Im $K_2O + Na_2O / SiO_2$ - Diagramm

Zu Vergleichszwecken wurden alle Magmatitproben auch in das neue Klassifikationsschema von GROHMANN (1981) eingetragen. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus dem K_2O / SiO_2 - Diagramm ergeben sich einige Unterschiede. Die Radicofani-Gesteine bewegen sich im Diagramm von Grohmann über mehrere Feldergrenzen, eines liegt im Shoshonite-Feld. Die subvulkanischen Proben von Montecatini und Radicofani werden nach diesem Dia-

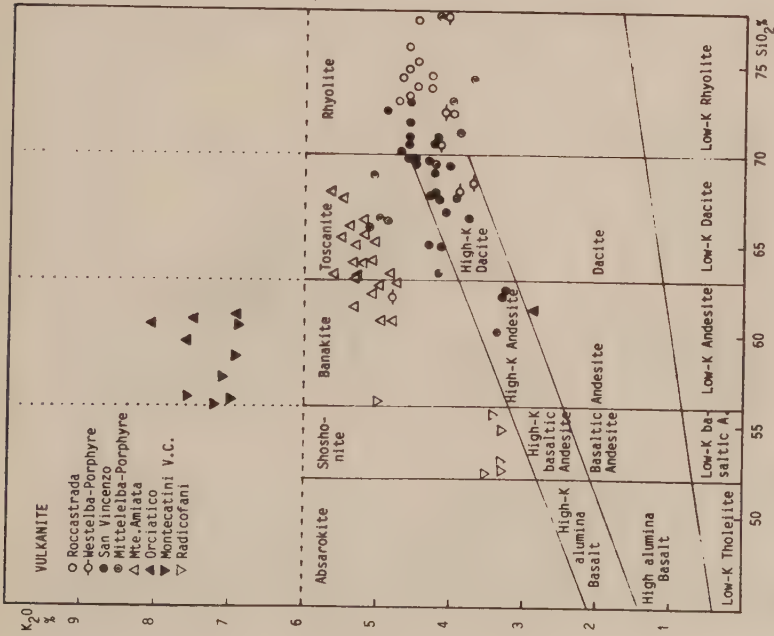


Abb. 10 a: Südtoskanische Vulkanite im K_2O/SiO_2 -Diagramm von PICHLER (1981, verändert nach Peccerillo & Taylor).

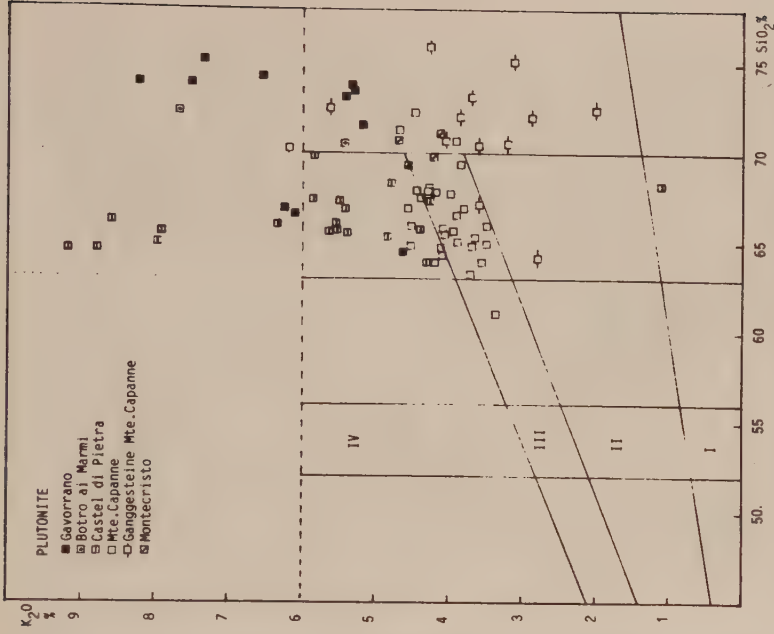


Abb. 10 b: Südtoskanische Plutonite im K_2O/SiO_2 -Diagramm von PICHLER (1981). Benennung der Felder I-IV s. Fußnote S. 34.

gramm zum überwiegenden Teil als Alkali-Trachyte charakterisiert. Die Monte Amiata - Vulkanite, die im K_2O/SiO_2 -Diagramm in Banakite und Toskanite unterteilt sind, fallen im K_2O+Na_2O/SiO_2 -Diagramm in die Felder von Latiten, Daziten, Rhyolithen und Trachyten. Eine 100 %-ige Übereinstimmung zeigen beide Diagramme für die Gesteine von Roccastrada als Rhyolithe. Variationen zeigen sich für die San Vincenzo - Vulkanite. Im K_2O/SiO_2 -Diagramm: Rhyolithe, K-reiche Dazite, K-reiche Andesite, im Na_2O+K_2O/SiO_2 -Diagramm: Rhyolithe, Alkali-Rhyolithe, Dazite, Latite.

Die Durchschnittswerte der Literatur für die südtoskanischen Intrusiva liegen im K_2O+Na_2O/SiO_2 -Diagramm alle im Feld für Granite. Die hier untersuchten Proben belegen die Felder für Granodiorite, Granite, Alkali-Granite und für Syenite und Alkali-Syenite. Im Vergleich zum K_2O -Diagramm werden die Proben der einzelnen Komplexe im K_2O+Na_2O/SiO_2 -Diagramm weiter aufgesplittet. Die Magmatite des Monte Capanne- und des Castel di Pietra-Plutons zeigen in diesem Diagramm einen Entwicklungstrend von granitischen zu syenitischen und alkali-syenitischen Gesteinen hin.

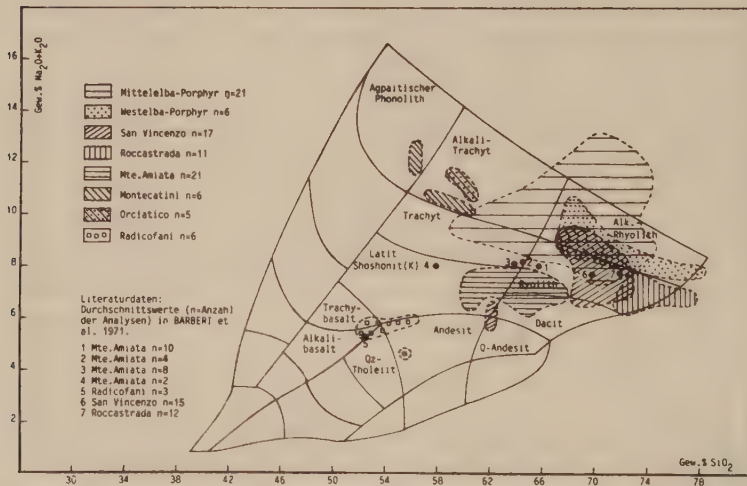


Abb. 11a: Südtoskanische Vulkanite im Na_2O+K_2O/SiO_2 -Diagramm; Feldereinteilung nach GROHMANN (1981).

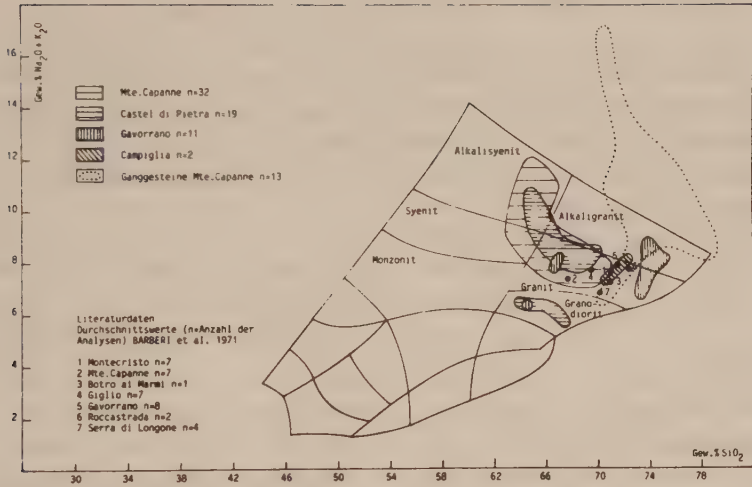
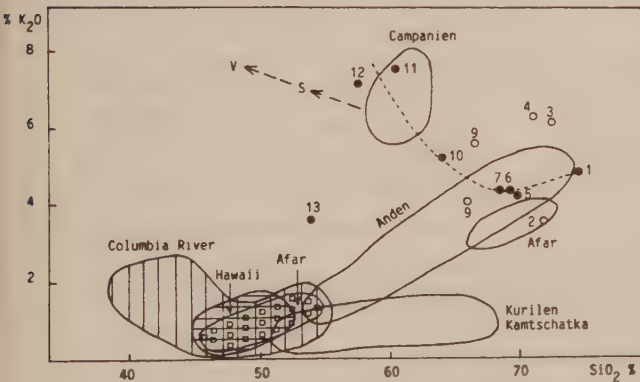


Abb. 11 b: Südtoskanische Plutonite im $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ - Diagramm; Felddereinteilung nach GROHMANN (1981).



Südtoskana:

- 1 Roccastrada
- 2 Ganggesteine MC
- 3 Gavorrano
- 4 Botro ai Marmi
- 5 Westelba-Porphyre
- 6 San Vincenzo
- 7 Mittelalba-Porphyre
- 8 Castel di Pietra
- 9 Monte Capanne
- 10 Monte Amiata
- 11 Orciatico
- 12 Montecatini
- 13 Radicofani

Abb. 12: Lage der südtoskanischen Magmatite (Mittelwerte) im Vergleich zu süditalienischen Vulkanit-Vorkommen und anderen Vulkangebieten der Erde im $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ - Diagramm nach RITTMANN (1962).
Kratogene Sippen: Hawaii, Afar, Columbia River; Orogene Sippen: Kurilen-Kamtschatka (Inselbögen), Anden (Randgebirge); Postorogene Sippen: Campanien (Ischia, Campi Flegrei, Somma=S, Vesuv=V).

C) Klassifizierungen im Vergleich

Abschließend seien die Ergebnisse aus den einzelnen Klassifikationsdiagrammen der hier untersuchten Magmatite der Südtoskana einander gegenübergestellt. In den Vergleich mitaufgenommen sind die Daten aus einem weiteren Klassifikationsdiagramm für granitische Gesteine von CONDIE & HUNTER (1976) und diejenigen aus Streckeisendiagrammen von PICHLER (1981) und HORN (1982).

	A	B	C	D
	K_2O / SiO_2	$K_2O + Na_2O / SiO_2$	A-Q-P	$Na_2O - CaO = K_2O$
<u>Vulkanite</u>				
Westelba-Porphyre	Rhyolith	Alk.-Rhy.	-	Dazit
Mittelba-Porphyre	Toscanite	Alk.-Rhy.	Alk.-Rhy.	Dazit
San Vincenzo	Rhyolith	Rhyolith	Rhyolith	Rhyodaz.
Roccastrada	Rhyolith	Rhyolith	Alk.-Rhy.	Rhyolith
Monte Amiata	Toscanite	Latit	Rhyolith*1	Rhyolith
Radicofani	Shoshonite	Alk.-Basalt	Latit*2	Rhyolith
Montecatini	Banakite	Alk.-Trach.	-	Rhyolith
Orciatico	Banakite	Alk.-Trach.	-	Rhyolith
<u>Plutonite</u>				
Monte Capanne	K-Granodiorit	Granit	Granit*3	Granodi.
Botro ai Marmi	Granit	Granit		Granit
Gavorrano	Granit	Granit-Alk.		Granit
Castel di Pietra	Toscanite	Granit		Granit

Tab. 8: Klassifikationsvergleich der Diagramme für die südtoskanischen Magmatite. Angegeben ist der Gesteinstyp der in einem Magmenkomplex die überwiegende Anzahl von Proben stellt.

A: K_2O / SiO_2 - Diagramm von PICHLER (1981) s.Anhang S. 244

B: $K_2O + Na_2O / SiO_2$ - Diagramm von GROHMANN (1981) s.Anhang S. 244

C: Streckeisendiagramm mit Daten von PICHLER (1970), HORN (1982)

D: $Na_2O - CaO - K_2O$ - Diagramm von CONDIE & HUNTER (1976) vgl. Abb. 14.

*1: bis Rhyodazit; *2: bis Olivin-Latit; *3: bis Alkali-Syenit

Zu Abb. 10: I: K-arme kalkalkaline Andesit-Serie (Inselbogen-Andesite, -tholeiitische Serien); II: normale kalkalkaline Andesit-Serie (Kontinentalrand-Andesite); III: K-reiche Kalkalkaline Andesit-serie; IV: Shoshonit-Serie.

D) Harker-Diagramme der Hauptelemente

In vielen Fällen können aus Harker-Diagrammen genetische Beziehungen zwischen räumlich und zeitlich verbundenen Magmatiten abgelesen werden. Da es im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung sein kann, zu welchem Grad die Magmatite verwandschaftliche Beziehungen zueinander zeigen, sind die Vulkanite mit allen Proben und die Intrusivgesteine mit ihren jeweiligen Komplexmittelwerten in Harker-Diagramme eingetragen. (Im Anhang sind die Harker-Diagramme aller Hauptelemente beigelegt S.241-243). In den Harker-Diagrammen der Hauptelemente zeichnen sich verschiedene Gruppenbildungen unter den Vulkaniten ab:

1. $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$: Diese Elementverteilungen trennen die Vulkanite in zwei Gruppen, eine mit SiO_2 -Gehalten größer, die andere mit SiO_2 -Gehalten kleiner 65 %. Die eine Gruppe besteht aus den Montecatini-, Orciatico- und Radicofani-Vulkaniten mit relativ hohen MgO - und Fe_2O_3 - und niedrigen Al_2O_3 -Verhältnissen. Die zweite Gruppe bilden alle übrigen Magmatite.
2. Na_2O : Die $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ -Verhältnisse trennen drei Gruppen:
 - Roccastrada, San Vincenzo, Mittelalpa-Porphyre, Intrusiva
 - Monte Amiata, Orciatico, Montecatini
 - Radicofani mit den niedrigsten Werten.
3. P_2O_5 : Gegenüber allen anderen Magmatiten heben sich die Montecatini- und Orciatico-Vulkanite durch stark streuende P-Gehalte und deutlich erhöhte P-Verhältnisse ab.
4. K_2O : Von der gemeinsamen negativen Trendachse aller südtochanischen Magmatite trennt sich in diesem Fall die Radicofani-Gruppe mit deutlich niedrigeren Werten ab.
5. $\text{CaO} - \text{MnO} - \text{TiO}_2$: In diesen drei Variationsdiagrammen zeigen alle Magmatite zusammen einen gemeinsamen negativen orientierten Trend (siehe Abb. 12 und 13). Im $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ -Diagramm besteht zwischen den Vulkaniten von Orciatico, Montecatini und Radicofani und allen übrigen Magmatiten eine "TiO₂-Lücke" im Bereich von etwa 0.5 bis 0.7 % TiO₂.

Aus diesen Diagrammen ist ersichtlich, daß alle hier untersuchten südtochanischen Magmatite einen engen genetischen Verwandtschaftsgrad besitzen (Diagramme: CaO , MnO , TiO_2). Deutlich wird aber auch, daß die Vulkanite Orciatico, Montecatini, Radicofani Merkmale zeigen, die sie von



Abb. 13 a: Variationsdiagramm CaO/SiO_2 der südostkanischen Vulkanite und der Mittelelba-Porphyre. MC-Monte Capanzone, CP-Castel di Pietra, BO-Botro ai Marini und GA-Gavorrano.

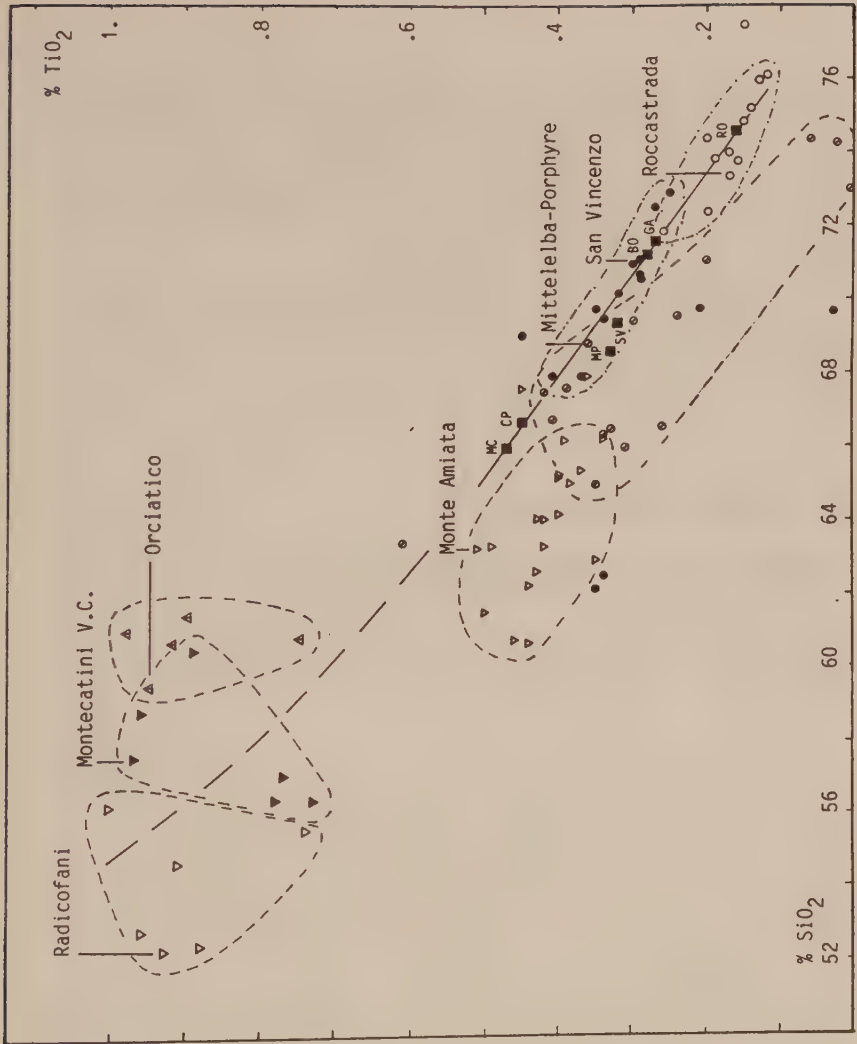


Abb.13 b: Variationsdiagramm $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ der südostkanischen Vulkanite und der mittleren Werte der Plutone: MC-Monte Campanne, CP-Castel di Pietra, BO-Botro ai Marmi und GA-Gavorrano.

sauren Vulkaniten und Plutoniten abtrennen. Die Monte Amiata - Vulkanite bilden ein Übergangsglied zwischen obigen Gesteinen und den sauren Vorkommen (vgl. Punkt 2.), liegen aber im Hauptchemismus generell näher bei den sauren Gesteinen. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der einleitend erwähnten Diskussion um die Genese der Monte Amiata- und Raccofani - Vulkanite. In dieselbe Diskussion müssen auch die Vorkommen von Orciatico und Montecatini eingeschlossen werden.

Ob sich diese Merkmale in der Sb-Verteilung widerspiegeln ist von Bedeutung. Im Anschluß an das nachfolgende Kapitel werden Zusammenhänge dieser Art näher untersucht.

4.2. Zur Entwicklung der Magmatite

Eingangs wurde bereits darauf hingewiesen, daß das Alter der Magmatite in der Südtoskana von Westen nach Osten abnimmt. Dies ist anhand radio-metrischer Altersbestimmungen nachgewiesen. Zwischen Alter (in Ma) und Abstand der Magmatitzentren besteht ein linearer Zusammenhang (vgl. DEHM, 1984 - S.34).

A) Im Na-Ca-K - Diagramm

Eine geochemische Differenzierung und Zonierung der südtoskanischen Magmatite wird deutlich im K_2O - CaO - Na_2O - Diagramm von CONDIE & HUNTER (1976). In der Einteilung der Felder für granitische Gesteine liegen alle magmatischen Gesteine der Insel Elba mit Ausnahme des Porto Azzuro - Plutons (im Osten der Insel) im Granodiorit - Feld. Nach Osten hin folgen im Quarzmonzonit-Feld der Porto Azzuro - Pluton, die Intrusivgesteine der Insel Giglio und die bereits auf dem Festland befindlichen Vulkanite von San Vincenzo. Daran schließen sich in einer 3. Zone gen Osten alle übrigen Magmatite der Südtoskana im Granitfeld an. Die intermediären Vulkanite, einschließlich des Monte Amiata, liegen außerhalb der gemeinsamen Entwicklungsachse aller übrigen Magmatite und bilden dadurch eine östlichste 4. Zone (Abb. 14). Diese geochemische Differenzierung verläuft analog dem abnehmenden Alter der Magmatite nach Osten und weist gleichzeitig eine räumliche Zonierung, in etwa parallel dem Küsten- und Apenninverlauf, aus.

Die Gesteine des Castel di Pietra-Plutons werden in dieser Arbeit erstmalig geochemisch untersucht. Dieser Pluton ist nicht an der Oberfläche aufgeschlossen. Er wurde durch drei Aufschlußbohrungen in etwa 4 km Entfernung vom Gavoranno-Pluton im Dachbereich erschlossen. Es wird vermutet, daß der Castel di Pietra-Pluton die östliche Fortsetzung des Gavoranno-Plutons bildet. Dieser wird in der Literatur als Quarzmonzonit (ARISI ROTA & VIGHI, 1974) bezeichnet. Im Klassifikationsdreieck von Condie & Hunter liegt sein Projektionspunkt dagegen im Granit-Feld. Er bildet den Endpunkt des Differentiationstrend der Castel di Pietra-Proben. Innerhalb der Castel di Pietra-Bohrkernproben ist ein klarer Trend von den liegenden quarzmonzonitischen Proben zu den hangenden im Granit-Feld festzustellen. Die weitaus überwiegende Anzahl der Castel di Pietra-Proben befindet sich im Granit-Feld. Einige Projektionspunkte liegen im Tonalit-Feld. Dies sind metasomatisch veränderte Gesteine, was sich geochemisch an einer Verarmung an Sr und z.T. an Y und Cr und an überhöhten Gehalten an Pb, Zn und teilweise auch an Cu und Sb äußert (s. dazu Kap. 3.5.).

● Durchschnittsdaten (s.S.29)

Castel di Pietra:

- Normalfazies
■ sekundär verändert

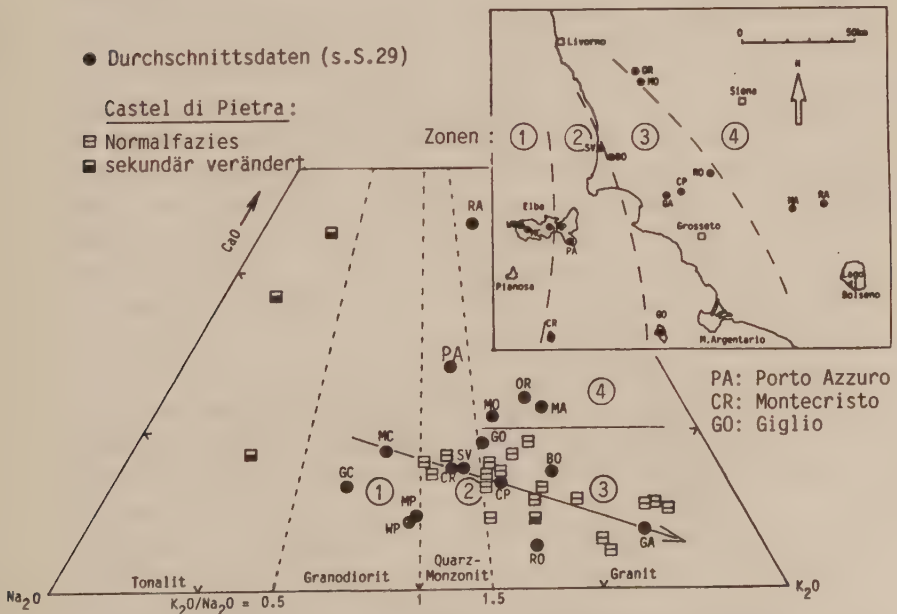


Abb. 14: Südtoskanische Magmatit-Komplexe im $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}$ -Klassifikationsdiagramm von CONDIE & HUNTER (1976). Chemische Differenzierung - räumliche Bildung von 4 Zonen in der Südtoskana. (Montecristo, Giglio nach Daten in BARBERI et al., 1971; Porto Azzuro nach SAUPE et al., 1982)

Die Proben des Botro ai Marmi-Plutons stammen aus dem obersten Dachbereich des Magmenkörpers mit Nähe zu einer Störungszone. Fast im gesamten Probenmaterial läßt sich hydrothermale Überprägung anhand deutlich überhöhter Spurenelementkonzentrationen von V, Cr, Cu, Zn, Pb und teilweise auch Sb nachweisen.

B) Im Zr/Ti - Diagramm

Verschiedene Autoren (DEGENHARDT, 1957; EMMERMANN 1967; EIDAM & SEIM, 1971) haben in Granitkomplexen eine strenge Korrelation zwischen Ti und Zr aufgezeigt. Die Differentiation granitischer Magmen setzt mit hohen Ti- und Zr-Gehalten ein. Mit fortschreitender Differentiation nehmen die Gehalte bei gleichbleibendem Zr/TiO_2 -Verhältnis ab. So kann das Zr/TiO_2 -Verhältnis geeignet sein, um Differentiationstrends innerhalb magmatischer Körper aufzuzeigen. Mit Hilfe von Ti-Zr-Verhältnissen kann unter Umständen auch eine relative zeitliche Zuordnung unter Magmatiten erfolgreich sein. HAHN-WEINHEIMER & JOHANNING (1963) und GYZICKI (1977) wandten diese Methode erfolgreich zur zeitlichen Einordnung von unter- und oberkarbonen bzw. variskischen und alpidischen Granitoiden an. Unterteilt man die toskanischen Magmatite in Plutonite und Vulkanite mit dem SiO_2 -Grenzwert von 65 %, dann erhält man drei Gruppen, für die jeweils eine interne positive Zr/TiO_2 -Korrelation besteht (Abb. 15). Mit abnehmendem Alter der Magmatite innerhalb einer Gruppe wird das Zr/TiO_2 -Verhältnis kleiner. Nach Aussage dieses Diagrammes sollte der Castel di Pietra-Pluton älter als der Gavorrano-Pluton sein. Dies würde in Übereinstimmung mit dem Bild aus dem Na-Ca-K-Diagramm stehen, wonach die Gavorrano-Gesteine die weiter differenzierten Proben darstellen. Nur mit Vorsicht kann ein höheres Alter der Orciatico-Vulkanite relativ zu den südlich benachbarten Montecatini-Vulkanite angenommen werden, da die Genese dieser Komplexe noch nicht ganz verstanden ist. Dies trifft ganz offensichtlich auch für die Radicofani-Vulkanite (0.97 Ma BARBERI et al., 1967 - 1.36 Ma ? POLI et al., 1982) zu.

Nicht radiometrisch altersdatiert sind die Mittel- und Westelba-Porphyre. Die Lage ihrer eng zusammenstehenden Punkte im TiO_2/Zr -Diagramm deutet auf ein ähnliches Alter beider Vulkanite hin. Darüber hinaus ist ein jüngerer Alter als das Intrusivalter des Monte Capanne für beide wahrscheinlich.

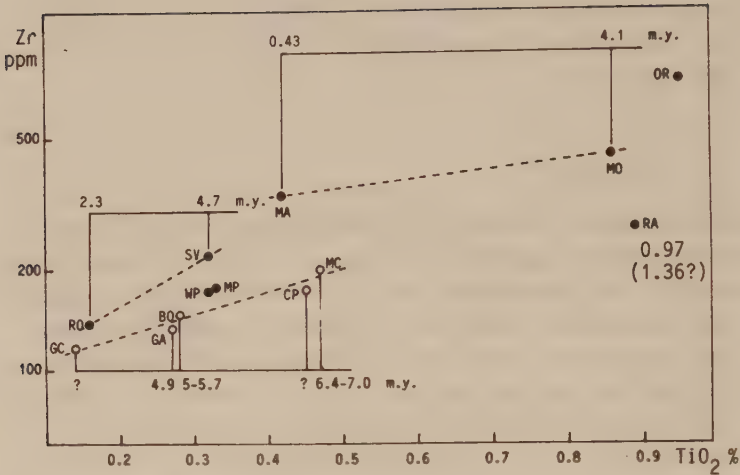


Abb. 16 a: Südtoskanische Vulkanite und Plutonite im Zr/TiO_2 -Variationsdiagramm. Offene Kreise = Plutonite und Ganggesteine GC; volle Kreise = Vulkanite. Die Kreise entsprechen den durchschnittlichen Zr/TiO_2 -Verhältnissen. Kurzbezeichnungen der Magmatite wie in Kap. 3.2. Das angegebene Alter der Magmatite entspricht den radiometrisch ermittelten Altern (s.hiezu Tabelle im Anhang) für die Einzelkomplexe.

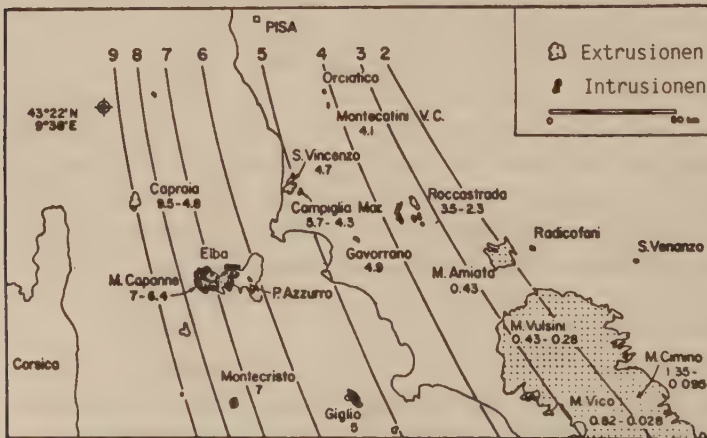


Abb. 16 b: Radiometrische Alter der miozänen bis pleistozänen Vulkanite und Plutonite zwischen Pisa und Rom; das angegebene Alter entspricht dem jeweils ältesten Alter jedes Gebietes. ALVAREZ et al., 1972.

C) Zum K/Rb-Verhältnis

Zahlreiche Arbeiten (wie AHRENS et al., 1952 ; TAYLOR et al., 1956) ; SCHROLL & GROHMANN, 1966) zeigen eine Abnahme des K/Rb-Verhältnisses während der Magmendifferentiation. Das Kalium wird zum überwiegenden Anteil in den K-Feldspat, den Biotit und Muskowit eingebaut. Dieselben Minerale sind die Hauptträger des Rb-Gehaltes. Rubidium hat einen ähnlichen Ionenradius, gleiche Elektronegativität und ein vergleichbares Ionenpotential wie das Kalium. Aufgrund des etwas größeren Ionenradius von Rb (VI: 1.57 Å) gegenüber K (VI: 1.46 Å in SCHROLL, 1970) und einer schwächeren elektrostatischen Bindungsenergie reichert sich das Rubidium in den K-Mineralen der Spätdifferentiation an. Die Ausscheidung dieser Minerale setzt den Gehalt an Rb in der Restschmelze herab. Wird hydrothermale Zufuhr ausgeschlossen, dann kann u.U. das K/Rb-Verhältnis Aussagen über den Grad der Differentiation eines Gesteines ermöglichen.

Unter den Magmatiten nimmt das K/Rb-Verhältnis innerhalb einer Gruppe jeweils zu. Teilweise steht diese Zunahme in Übereinstimmung mit dem abnehmenden Alter der Magmatite (Tab. 9).

			K/Rb	
Gruppe 1 :	WP	Westelba - Porphyre	114.68	?
	MC	Monte Capanne	109.95	
	MP	Mittellelba - Porphyre	80.00	?
	GC	Ganggesteine von MC	59.27	↘ abnehmendes Alter
Gruppe 2 :	CP	Castel di Pietra	151.50	↓ abnehmendes Alter
	GA	Gavorrano	130.38	
	SV	San Vincenzo	125.43	
	RO	Roccastrada	103.68	
Gruppe 3 :	RA	Radicofani	176.58	↓ ?
	MA	Monte Amiata	161.30	
	OR	Orciatico	158.30	
	MC	Montecatini	115.53	

Tab. 9 : Durchschnittliches K/Rb-Verhältnis der südtoiskanischen Magmatite.

Die relative Beziehung zwischen dem Differentiationsgrad von Magmatiten innerhalb einer Gruppe (s.oben Tabelle 9) entspricht im wesentlichen den Ergebnissen aus den vorher besprochenen Elementbeziehungen. Das niedrigste K/Rb-Verhältnis einer Gruppe entspricht dem relativ höchsten Differenzierungsgrad unter den Gruppenangehörigen.

Die niedrigen K/Rb-Verhältnisse* der hier untersuchten Magmatite liegen im Bereich der von DUPUY & ALLEGRE (1972) angegebenen Werte (80 bis 200) für die Gesteine des Monte Capanne, von San Vincenzo, von Roccastrada, des Monte Amiata und Monte Cimino. Diese Magmatite werden nicht als Kristallisationsdifferentiate aus einem Basaltmagma, sondern, in Übereinstimmung mit den hohen Sr-Isotopen- und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten, als Ergebnis eines partiellen Schmelzvorganges in der Kruste gedeutet. In Anlehnung an die klassischen Experimente von WINKLER (1965), daß mit steigendem Gesamtdruck der Grad der partiellen Aufschmelzung abnimmt, wird von den Autoren vermutet, daß sich die Herdtiefe der Krustenaufschmelzung in der Südtoskana von Westen nach Osten in zunehmend größere Tiefen verlagert hat. Mit zunehmender Krustendicke nimmt infolgedessen der Grad der partiellen Aufschmelzung in der Reihenfolge Monte Capanne, San Vincenzo, Roccastrada (s. Abb. 17b) ab. Der Aufschmelzungsherd des Monte Cimino soll sich in größerer Tiefe als der von San Vincenzo und Roccastrada, der des Monte Amiata sich in größerer Tiefe als der des Monte Cimino gebildet haben. Nach diesen Vorstellungen sollen die Aufschmelzungstemperaturen der Roccastrada- und San Vincenzo-Vulkanite höher als die des Monte Amiata gewesen sein. Entsprechend Alter und Oberflächenausbiß der Magmatite berechnen DEPUY & ALLEGRE (1972) eine hypothetische Tiefenverlagerung der Aufschmelzungsherde von Westen nach Osten von 2 bis 4 cm/a. Dieser Wert liegt in der Größenordnung von Plattenbewegungen, womit die Autoren das Modell einer Subduktionszone verbinden.

Die eigenen Werte ergeben eine Gruppierung der Magmatite, die der geographischen Verteilung in der Südtoskana entspricht:

- Insel Elba: granodioritische Vulkanite und Plutonite
- westliche Südtoskana: granitische Vulkanite und Plutonite
- östliche Südtoskana: Ca-reichere, intermediäre Vulkanite

Nach den eigenen Daten sollte in Anlehnung an die Modellvorstellungen von DEPUY & ALLEGRE (1972) allerdings die Herdtiefe der Aufschmelzung von den Radicofani- über die Monte Amiata- zu den Monte Cimino-Vulkaniten abgenommen haben.

* Der K/Rb-Durchschnittswert beträgt für magmatische Gesteine 240 SCHROLL & GROHMANN (1965).

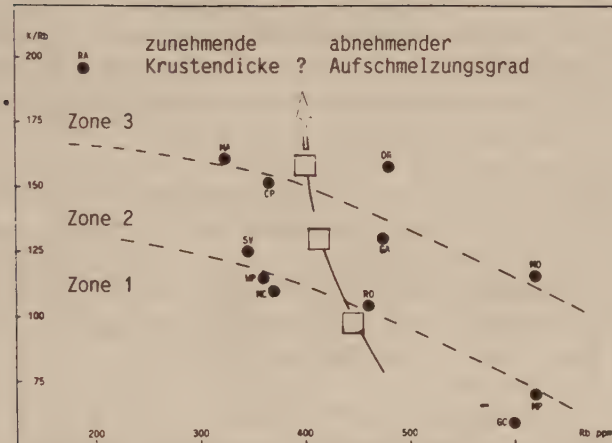


Abb. 17 a: Südtoskanische Magmatite im K:Rb/Rb-Diagramm (Mittelwerte der Magmatitkomplexe; Abkürzungen wie Kap. 3.2.). Die Mittelwerte der Gruppen 1, 2 und 3 liegen auf einer Achse bei abnehmendem Rb-Gehalt und zunehmendem K/Rb-Verhältnis von Westen nach Osten.

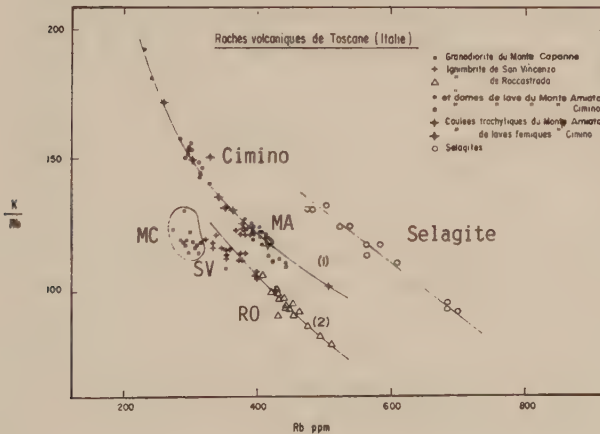


Abb. 17 b: Südtoskanische Vulkanite im K:Rb/Rb-Diagramm DEPUY & ALLEGRE (1972). Abkürzungen: MC = Monte Capanne, SV = San Vincenzo, RO = Roccastrada, MA = Monte Amiata, Cimino = Monte Cimino.

Festgehalten sei, daß mit dem gerichteten zeitlichen und räumlichen Auftreten der südtoskanischen Magmatite, eine geochemische Differenzierung und Zonierung von Westen nach Osten verbunden ist. SCHROLL & GROHMANN (1965) stellen allgemein fest, daß die K/Rb-Verhältnisse meist genetisch einer zeitlichen Abfolge entsprechen, und wahrscheinlich einer gewissen Stockwerksverteilung in der Sialkruste folgen.

Die Beobachtung, daß granitoide Gesteine mit niedrigem K/Rb-Verhältnissen oft in einem Zusammenhang mit postmagmatischen Mineralisierungsprozessen stehen, diese Granite häufig ein Gefolge von pneumatolytisch-hydrothermalen Vererzungen haben, ist auf die südtoskanischen jungen Magmatite mit ihren niedrigen K/Rb-Verhältnissen und den zahlreichen epigenetischen Vererzungen in diesem Raum übertragbar.*

Die Deutung der petrographischen und geochemischen Daten der südtoskanischen Magmatite nach plattentektonischen Vorstellungen (DEPUY & ALLEGRE, 1972) ist ebenso gut übertragbar auf ein Modell der Astenosphärenaufwölbung im Raum der Tyrrhenis (MARINELLI, 1975; PICHLER, 1981).

Die Untersuchungen dieser Arbeit stehen in guter Übereinstimmung mit dem Modell einer Astenosphärenaufwölbung von PICHLER (1981) zur Entstehung des Tyrrhenischen Meeres und der Interpretation zur heutigen Krustensituation im Raum der Südtoskana von REUTTER et al. (1983; s. Abb. 8 b, S. 23).

* Für mittel- und südeuropäische, diskordante Granitoide der Kalkalireihe scheinen niedrige K/Rb-Verhältnisse von 100 - 150 typisch zu sein (SCHROLL & GROHMANN, 1965).

4.3. Spurenelementgehalte der Einzelvorkommen

Parallel zur Bestimmung des Hauptchemismus wurden Sb und 13 weitere Spurenelemente in den südtoσκanischen Magmatiten analysiert. Es werden Beziehungen der Spurenelementverteilung im Vergleich von Magmatitgruppen, im Vergleich der Mittelwerte mit internationalen Vergleichsdaten und in Abhängigkeit von ihrem quantitativen Stellenwert innerhalb eines Magmatitkomplexes untersucht. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, die Magmatite anhand ihrer durchschnittlichen SiO_2 -Gehalte in 3 Gruppen zu unterteilen:

Gruppe I : $\text{SiO}_2 > 65 \%$	<u>Plutonite</u> : Monte Capanne, Castel di Pietra, Botro ai Marmi, Gavorrano, Ganggesteine des Monte Capanne.
Gruppe II : $\text{SiO}_2 > 65 \%$	<u>Vulkanite</u> : Mittelba-Porphyr, San Vincenzo, Westelba-Porphyre, Roccastrada.
Gruppe III : $\text{SiO}_2 < 65 \%$	<u>Vulkanite</u> : Radicofani, Montecatini, Orciatice, Monte Amiata.

A) Durchschnittswerte im Vergleich

Die Plutonite und Vulkanite der Gruppen I und II besitzen größenordnungsmäßig vergleichbare mittlere Spurenelementgehalte. Die Monte Amiata-Vulkanite mit durchschnittlichen SiO_2 -Gehalt von 64.06 % (Variationsbereich: 60 bis 68 %) nehmen durch ihre Spurenelementverteilung eine Stellung zwischen den Gruppen I und II und den Gesteinen der Gruppe III ein. Die Monte Amiata-Gesteine sind als Übergangsgruppe wie folgt zu charakterisieren:

- höhere Gehalte an Ba, Zr, Sr, Co - niedrigere Gehalte an Zn im Vergleich zu den SiO_2 -reicheren Magmatiten. Diese Elemente liegen im Konzentrationsbereich der Magmatite von Orciatice, Montecatini und Radicofani.
- dagegen liegen die Spurengehalte von V, Cr, Ni, Cu, Pb im Konzentrationsbereich der SiO_2 -reicheren Magmatite. Diese relative Veranordnung an Ni, Cr und Ti ist für intermediäre Gesteine typisch (SCHROLL, 1976).

In der Gruppe I (saure Plutonite) nehmen mit zunehmendem SiO_2 -Gehalt der einzelnen Magmatite die Durchschnittsgehalte an Pb, Ni, Cu, Zn, Y und Ba zu parallel dazu erniedrigen sich die Zr-Werte (Tab. 10).

In der Gruppe II (saure Vulkanite) nehmen bei zunehmendem SiO_2 -Gehalt der Vulkanite die Durchschnittsgehalte an Cr, Co und Ni zu, die Gehalte an Zn, Zr und Ba parallel dazu ab.

Eine gewisse Sonderposition im jeweiligen Gruppentrend besitzen die San Vincenzo-Vulkanite und der benachbarte Botro ai Marmi-Pluton. Dies äußert sich in den Gesteinen von San Vincenzo mit relativ hohen Werten Cr-Co-Ni-Zr-Ba. Gegenüber den Plutoniten seiner Gruppe besitzt der Granit von Botro ai Marmi relativ niedrige Gehalte an Rb-Y-Ba-V und relativ hohe Gehalte an Sr-Zn-Sb. Diese Spurenelementverteilung deutet auf sekundäre Veränderung hin. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der Lage dieses Magmatits im Feld "Anomalous Granites" (Abb. 15) nach BOUSEILY & SOKKARY (1975). Innerhalb von Gruppe III, den intermediären bis leicht basischen Vulkaniten, fallen die Orciatico-Gesteine mit relativ erhöhten Cr-Ni-Cu-Sr und niedrigeren V-Gehalten aus dem gruppeninternen Trend heraus.

Gruppe	I Plutonite					II Vulkanite				III Vulkanite			
	Zunahme	SiO ₂				SiO ₂				SiO ₂			
Elemente	GC	GA	BO !	CP	MC	RO	WP	SV !	MP	MA	OR !	MO	RA
V	5	13	1	38	15	7	15	12	10	22	5	16	10
Cr	39	69	52	24	51	65	63	72	45	79	180	175	177
Co	4	10	5	12	7	9	8	10	4	13	15	17	19
Ni	10	41	35	24	22	43	27	39	13	39	264	147	148
Cu	29	34	24	27	25	33	23	8	34	28	58	48	55
Zn	103	102	247	137	98	85	92	92	112	61	60	69	68
Rb	604	474	266	367	372	462	361	346	620	323	482	618	191
Sr	90	66	247	145	143	34	113	201	77	410	549	369	285
Y	77	100	47	67	57	109	76	72	83	77	99	130	36
Zr	116	133	146	175	200	139	173	221	176	333	737	448	265
Sb	16	12	19	1	3	5	10	7	8	5	6	13	3
Ba	603	1643	733	1566	1307	455	915	1246	993	1985	3825	3785	1925
Pb	42	136	84	58	39	77	135	77	84	115	38	19	30

Tab 10: Vergleich der mittleren Spurenelementkonzentrationen in süd-toskanischen Magmatiten. Pfeilrichtung entspricht einer Zu- oder Abnahme von Elementgehalten innerhalb einer Magmatit-Gruppe. !: diese Magmatite können mit Einzeldaten Ausnahmen im Trendverlauf bilden.

Generell ist die Variationsbreite der Spurenelemente in den Vulkaniten größer als in den Plutoniten. Diese Verteilung steht parallel zu der größeren Variationsbreite der SiO_2 -Gehalte in den Vulkaniten (SiO_2 : 52.7 bis 74.6 %) verglichen zu den Plutoniten (SiO_2 : 66.1 bis 71.9 %). Lediglich die beiden Elemente V und Sb zeigen in den Plutoniten eine breitere Streuung als in den vulkanischen Gesteinen.

Die durchschnittlichen Elementkonzentrationen von V - Cr - Co - Ni - Zr - Sb - Ba sind höher in den Vulkaniten als in den Plutoniten. In den Intrusivgesteinen besitzen die Elemente Cu - Zn - Pb einen höheren mittleren Gehalt. Annähernd gleiche Mittelwerte in Vulkaniten und Plutoniten treten beim Rb - Sr - Y auf.

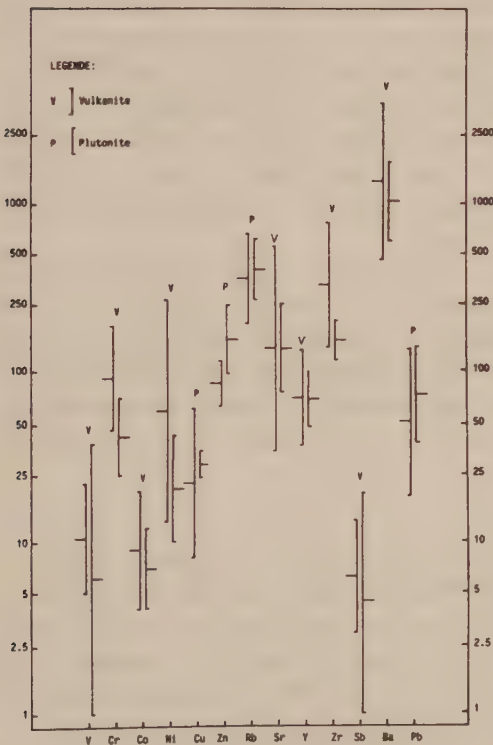


Abb. 18 : Variationsbreite und Mittelwerte der südtoskanischen Magmatite (logarithm. Maßstab).

B) Vergleich der Daten mit anderen Vorkommen

Im Vergleich zu anderen Magmatiten auf der Erde besitzen die südtoσκanischen Plutonite und Vulkanite charakteristische, abweichende mittlere Konzentrationen einiger Spurenelemente:

- Rb : ist in den südtoσκanischen Magmatiten um rund den doppelten Gehalt (400 ppm) angereichert.
- Y : die Y - Werte scheinen generell etwas erhöht, obwohl aus Rhyolithen und Alkalirhyolithen 82 und 151 ppm Y ebenfalls bekannt sind.
- Pb : hier sind die Werte in den südtoσκanischen Magmatiten etwa um das Vierfache gegenüber vergleichbaren Gesteinstypen höher (nach der Literatur: 10-25 ppm Pb; in den südtoσκanischen Magmatiten 50-93 ppm Pb) .
- Sb : Für weltweite Magmatite werden Sb-Gehalte zwischen 0.1 und 0.2 ppm für basaltische, intermediäre und saure Eruptiva angegeben. Darunter existieren Einzelangaben von 0.5 ppm Sb in Ultrabasiten und 2.2 ppm Sb in Syeniten (SCHROLL, 1974). Der statistische Mittelwert (kein Untergrundwert!) der südtoσκanischen Magmatite ist gegenüber der Mehrzahl an vergleichbaren Werten deutlich überhöht.
- Ni : Die Ni - Werte der sauren Plutonite und Vulkanite (Gruppe I und II) der Südtoσκana sind etwa um das Doppelte (30 ppm) gegenüber Literaturangaben (1-15 ppm Ni) höher.
- Cr : Die Cr-Werte für saure und intermediäre Gesteine schwanken zwischen 2 und 285 ppm Cr. Die Cr-Gehalte der sauren Magmatite in der Südtoσκana liegen im Bereich zwischen 50 und 60 ppm Cr. Dies ist ein Bereich, der als typisch für intermediäre Magmatite angegeben wird.
- V : Die V-Gehalte der südtoσκanischen Magmatite erscheinen generell um etwa die Hälfte niedriger als die V-Gehalte von vergleichbaren Magmatiten.

Beim Vergleich der mittleren Spurenelementgehalte der südtoσκanischen Vorkommen mit Daten anderer Magmatite der Erde muß bedacht werden, daß es sich bei den südtoσκanischen Magmatitvorkommen zum überwiegenden Teil (ausgenommen sind die Vulkanite der Gruppe III) um reine Krustenanatexite handelt und nicht um Magmatite, die durch Kristallisationsdifferenziation aus basaltischen Schmelzen gebildet worden sind. Die erhöhten Werte einiger Spurenelemente charakterisieren im Fall der südtoσκani-

schen, sauren Magmatite die Zusammensetzung der Krustenabschnitte im Bereich der Aufschmelzungsherde. Von besonderer Bedeutung sind hier die Elemente in den sauren Magmatiten, die ultramafischen und mafischen Gesteinen zugeordnet werden, und die sich mit fortschreitender Entwicklung teilweise anreichern.

	I	II	III
V	17	11	13
Cr	49	61	153
Co	9	8	16
Ni	31	31	150
Cu	28	25	47
Zn	146	95	65
Rb	370	447	404
Sr	150	106	403
Y	68	85	86
Zr	164	177	446
Sb	9	8	7
Ba	1312	902	2880
Pb	79	93	51

Gruppe I: Botro ai Marmi, Gavorrano, Castel di Pietra, Monte Capanne; II: Roccastrada, Westelba-Porphyr, San Vincenzo, Mittelelba-P. III: M. Amiata, Radicofani, Orciatico, Montecatini.

Tab. 11 a: Durchschnittsspurengehalte der süd-tosk. Magmatitgruppen

Element	3 Basalte	5 Andes./ Diorit	6 Diorit (And.)	7 Granod. > 1% Ca	8 Dazit Qz-Dio.	9 Dazit	10 Granit < 1% Ca	11 Rhyol.	12 Rhyol./ Granit	13 Alk.- Rhyol.	14 Syenit	15 Erup. x̄
V	250	148	100	88	99	58	44	3	72	-	30	150
Cr	170	55	50	22	16	145	4.1	285	4	-	2	200
Co	48	-	10	7	-	-	1	-	-	-	5	23
Ni	130	18	55	15	-	9	4.5	12	6	1	4	80
Cu	87	55	35	30	25	14	10	10	0-10	4	5	70(30)
Zn	105	70	72	60	40-90	63	39	97	98	365	130	132
Rb	30	73	72	110	97	88	190	136	217	159	110	-
Sr	465	431	80	440	317	279	100	65	115	3	200	300
Y	25	35	25	44	35	44	41	82	38	151	14	-
Zr	140	120	260	140	50-250	314	175	407	50-700	1525	500	220
Sb	0.1	-	0.2	0.2	-	-	0.2	-	-	-	2.2	1
Ba	248	-	714	873	-	-	732	-	-	-	1600	250
Pb	6	11	15	15	15	-	19	-	24	23	12	16

Tab. 11 b: Durchschnittsgehalte in weltweiten Haupttypen von Magmatiten.
- : keine Angaben. Zu Literatur 3-15 siehe Tabelle im Anhang.

C) Zu den Beziehungen der Elemente untereinander

Werden die mittleren Spurenelementgehalte nach Element und Konzentration in Abhängigkeit vom jeweiligen mittleren SiO_2 -Gehalt des zugehörigen Magmatitkomplexes angetragen, dann können eventuell vorhandene verwandtschaftliche Beziehungen der Elemente untereinander oder auch diesbezügliche Ähnlichkeiten unter den einzelnen Komplexen erkannt werden.

Diese Beziehungen werden getrennt in zwei Schemata (Abb. 19a und b) für die Plutonite und Vulkanite untersucht. Dabei stehen unter einem Element die Magmatite in der Reihenfolge von oben nach unten entsprechend ihrer mittleren Spurenelementgehalte.

Im Vergleich der Plutone untereinander (Abb. 19a) zeigen sich folgende Abhängigkeiten unter den Spurenelementen:

- Zr verhält sich entsprechend dem geochemischen Differetiationstrend; die Monte Capanne - Gesteine (5) mit dem niedrigsten SiO_2 -Gehalt besitzen die relativ höchsten Gehalte an Zr.
- Co und Ba verhalten sich parallel (Komplexe 2-4 und 1-3-5)
- Ni, Pb und Zn verhalten sich parallel (Komplexe 2-3-4 und 1-5)
- Cu und Y verhalten sich parallel (Komplexe 1-2-4 und 3-5)
- Rb und Sr verhalten sich invers (Komplexe 1-2-5 und 3-4), Rb in Anlehnung an Cu und Y
- Cr zeigt keine eindeutige Beziehung zu Reihenfolgen unter anderen Elementen
- Sb und V verhalten sich invers (Komplexe 1-2-3 und 4-5); Sb weist tendentiell in den SiO_2 -betonen, sauren Plutoniten höhere Durchschnittswerte auf.

Im Vergleich der Vulkanite sind die Verhältnisse und Abhängigkeiten der Spurenelemente geprägt von den Unterschieden zwischen den Vulkaniten der Gruppe II (SiO_2 : 74.63 bis 68.61 %) und Gruppe III (SiO_2 : 64.06 bis 48.31 %). Hier bestehen folgende Beziehungen:

- Cr, Co, Sr, Zr verhalten sich parallel bezüglich einer Trennung der Magmatite in eine saure und eine intermediär-basische Gruppe (Komplexe 1-2-3-4 und 5-6-7-8)
- Ni, Cu und Ba verhalten sich weitgehend parallel bezüglich einer Trennung in zwei Gruppen: Radicofani, Orciatico und Montecatini mit den höheren Gehalten gegenüber allen anderen Vulkaniten (Komplexe 1-2-3-4-5 und 6-7-8)

- Rb und Y trennen unabhängig von den SiO_2 - Gehalten zwei Gruppen voneinander (Komplexe 1-4-6-7 Roccastrada, Mittelalba-Porphyr, Orsiatico, Montecatini und 2-3-5-8 Westelba-Porphyr, San Vincenzo, Monte Amiata, Radicofani)
- Pb und Zn sind in den SiO_2 -reicheren Vulkaniten in höheren Konzentrationen vorhanden (Komplexe 1-2-3-4 (-5 bei Pb) und 6-7-8)
- Sb und V zeigen in den Plutoniten eine direkte, aber inverse Reihenfolge auf; in den Vulkaniten ist keine gesetzmäßige Verknüpfung beider Elemente vorhanden.

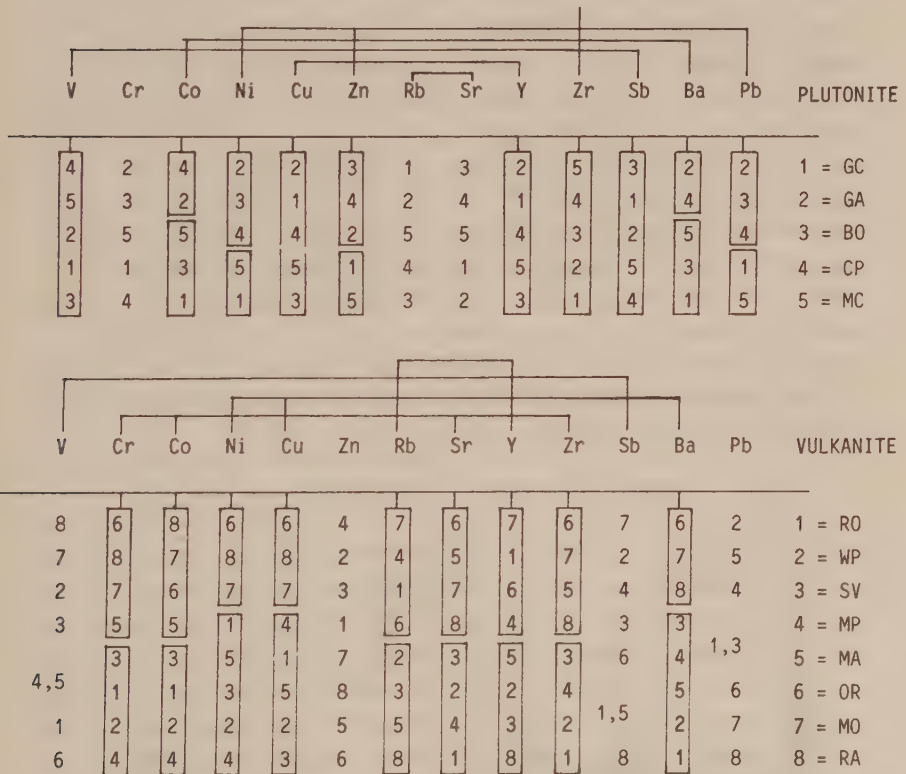


Abb. 19: Reihenfolge der mittleren Elementkonzentrationen in den Einzelvorkommen der Magmatite. Reihenfolge der Magmatite von 1 bis 5 bzw. 8 entsprechend den abnehmenden Si-Gehalten. Reihenfolge in den senkrechten Spalten nach abnehmenden Elementkonzentrationen von oben nach unten.

4.4. Antimon in den Magmatiten

In südostkanischen Magmatitvorkommen sind keine primären Sb-Mineralisationen bekannt. Mit einer Ausnahme konnten auch im Rahmen dieser Arbeit keine primären Sb-Mineralien aufgefunden werden. Im gestörten und hydrothermal überprägten Kontaktbereich des Botro ai Marmi-Plutons wurde in einer Granitprobe das Alterationsmineral Kermesit ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$) als roter Kluftbesatz bestimmt.

4.4.1. Zur Sb-Verteilung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 221 Magmatitproben von acht Vulkanit- und vier Plutonitvorkommen geochemisch untersucht. Dazu kommen einige Ganggesteinsproben des Monte Capanne-Plutons. Von diesem Material weisen 84 Proben Sb-Konzentrationen zwischen größer/gleich 1 bis 91 ppm auf. In der überwiegenden Anzahl weisen die Proben keine Sb-Gehalte größer/gleich 1 ppm auf.

Die Sb-Häufigkeitsverteilung der Proben zeigt eine Verteilung auf, wie sie für hydrothermale Vorkommen typisch ist. Die Verteilung entspricht keiner Normalverteilung, auch die logarithmische Darstellung (hier nicht dargestellt) weist keine normale Verteilung der Sb-Daten auf. Die Verteilungskurve der Sb-Daten von Vulkaniten und Plutoniten ist mehrgipfelig. Im Bereich zwischen 1 und 30 ppm treten bei Konzentrationen von 5, 13 und 21 ppm Sb kleinere Einzelpeaks auf (Abb.20).

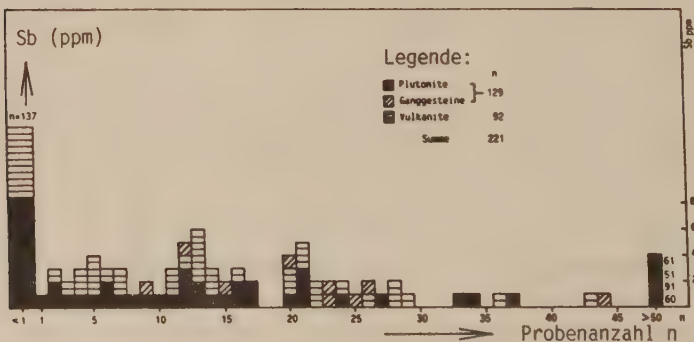


Abb.20 : Häufigkeitsverteilung von Sb in den südostkanischen Magmatiten.
(Koordinate: Probenanzahl n, Abszisse: Sb- Werte in ppm)

Proben mit hohen Sb - Gehalten

Die Probe mit dem höchsten Sb - Wert von 91 ppm stammt aus dem Kontaktbereich des Botro ai Marmi - Plutons zu den umgebenden kontaktmetamorph veränderten, dolomitischen Lias - Kalken. Dieser Kontaktbereich im Westen steht in Zusammenhang mit einer etwa N/S-verlaufenden großräumigen Störung. Die Probe aus diesem Randbereich hat niedrige SiO_2 - (45 %) und überdurchschnittlich hohe Gehalte an Fe_2O_3 (17 %), MgO (10 %) und an CaO (20 %). Parallel zu dem hohen Sb-Wert sind die Elemente V, Cr, Zn und Pb in überhöhten Konzentrationen vorhanden. Benachbart zu der Probe sind die Gesteine stark zerrüttet mit Kluftbeschlügen, die zum Teil aus dem Sb-Mineral Kermesit (n. Diffraktometeraufnahmen) bestehen. Zwei weitere Proben aus diesem Bereich mit 13 und 27 ppm Sb haben Zink-Gehalte von über 250 ppm.

Zwei Proben mit 51 und 61 ppm Sb stammen aus dem Bohrkern von Castel di Pietra, aus dem hangenden Bereich eines Abschnitts der als autopneumatolytisch verändert eingestuft ist*. In diesem Bereich liegt eine weitere Probe mit 34 ppm Sb. Alle drei Proben aus diesem Bereich sind außer durch die anormal hohen Sb - Gehalte auch durch extrem hohe Pb, Zn und Cu - Gehalte gekennzeichnet.

Die vierte Probe mit einem Sb-Wert über 50 ppm entstammt dem Granit von Gavorrano. Dieses Gestein hat die höchsten SiO_2 -Gehalte von allen Gavorrano - Proben, niedrige Al_2O_3 - Werte (13 % gegenüber dem Mittelwert von 15.78 %) und einen extremen Pb-Gehalt von 427 ppm . Also besteht auch hier der Verdacht auf hydrothermale Sekundärmineralisation.

Anhand der Beschreibung dieser vier Magmatitproben mit den höchsten Sb - Werten innerhalb der untersuchten Magmatite zeigt sich exemplarisch, daß die Proben mit Sb - Gehalten größer 1 ppm generell Abweichungen zum Durchschnittschemismus des zugehörigen Magmatitkomplexes aufweisen. Diese Abweichungen sind nicht immer von gleicher Natur, da sich in unterschiedlichem Ausmaß verschiedene Elemente relativ ab- oder anreichern. Fast in allen Fällen ist in Proben mit Sb-Anomalien eine spezifische geochemische Änderung in der Zusammensetzung gegenüber der Normalfazies feststellbar. In einigen Fällen ist ein direkter Zusammenhang zwischen Ort der Probennahme und tektonischen Schwächezonen nachweisbar.

*: Bohrkerndokumentation der Firma RIMIN / Follonica (Italien).

Sb-Verteilung in Plutoniten und Vulkaniten

Ein weiterer Punkt ist, ob sich die Proben in Anzahl und Höhe der Sb-Gehalte in den plutonischen und vulkanischen Gesteinen unterscheiden. In Tab.12 ist eine Aufstellung über die Anzahl von Proben mit Sb-Konzentrationen kleiner und größer/gleich 1 ppm gegeben (getrennt nach Plutoniten und Vulkaniten).

Nach dieser Zusammenstellung besteht zwischen südtoiskanischen Vulkaniten und Plutoniten kein wesentlicher Unterschied im Anteil Sb-enthaltender Proben. Das Verhältnis zwischen Probenanzahl mit Sb-Gehalten kleiner und größer/gleich 1 ppm ist in Vulkaniten und Plutoniten vergleichbar groß und beträgt rund 1.5 zu 1.

Diese vergleichbare Verteilung von Proben mit erhöhten Sb-Werten ist insofern von Bedeutung, als man - vorausgesetzt man nähme primär erhöhte Sb-Untergrundkonzentrationen in diesen eng verwandten Magmatiten an- erwarten könnte, daß die plutonischen Gesteine bessere Konservierungsbedingungen für das leichtflüchtige Sb aufweisen als die Vulkanite. Diese Bedingungen scheinen in den südtoiskanischen Magmatiten nicht erfüllt zu sein.

Sb - Gehalt	< 1 ppm		≥ 1 ppm	
	Probenanzahl	n	n	n
PLUTONITE	129	(58 %)	83	(64 %)
VULKANITE	92	(42 %)	54	(59 %)
Summe	221	(100 %)	137	(62 %)

Tab. 12: Vergleich der Verteilung von Proben mit Sb - Gehalten größer und kleiner 1 ppm in den südtoiskanischen Plutoniten (inkl. Ganggesteine des Monte Capanne) und Vulkaniten.

Streuung der Sb - Daten

Die relative Standardabweichung C ist ein anschauliches Maß für die Streuung von Einzelwerten einer Menge in Bezug auf den Mittelwert. ($C = \text{S.D.} / \text{Mittelwert} \times 100 (\%)$ - S.D. = Standardabweichung). Unter den hier analysierten Spurenelementen zeigen die Sb - Daten in der Regel die mit Abstand höchsten relativen Standardabweichungen innerhalb eines Magmatitkomplexes auf. Zu berücksichtigen ist, daß die Sb - Werte dicht an der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens und zum großen Teil unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Trotz dieser analytischen Rahmenbedingungen scheint das Ausmaß dieser Streuung ein Hinweis darauf zu sein, daß die Sb - Spuren größer 1 ppm nicht primärer Bestandteil der südostkanischen Magmatite sind.

Die relative Standardabweichung nimmt von den sauren Plutoniten über die sauren Vulkanite zu den intermediären bis basischen Vulkaniten ab. In Tab. 12 sind neben der relativen Standardabweichung von Sb jeweils die Elemente mit der nachfolgend höchsten Standardabweichung in der zugehörigen Magmatitgruppe angegeben.

Rel.Stand.abw. (%)	Sb	
	C	C
Ganggesteine	300	Ba 17000
Gavorrano	2000	V 90
Botro ai Marmi	300	Ba 16000
Castel di Pietra	400	Ni 80
Monte Capanne	200	Ni 70
Roccastrada	200	Ba 50
Westelba-Porphyr	300	Ba 21000
San Vincenzo	200	Cu 300
Mittelba-Porphyr	100	Cu 200
Monte Amiata	150	Cu 30
Orciatico	100	V 40
Montecatini	150	V 30
Radicofani	250	V 60

Tab.13 : Relative Standardabweichungen von Sb und dem nachfolgenden Element der zweithöchsten rel.Standardabweichung (ausgenommen Ba). (Werte sind gerundet - vergleiche Statistik im Anhang)

4.4.2. Sb-Korrelationsbeziehungen

Die Berechnung von Elementkorrelationen zeigt gegenseitige geochemische Beziehungen unter Elementen auf. Für die südtoekanischen Magmatite wurde die Korrelationskoeffizienten-Matrix für jeden Komplex einzeln berechnet. Die Beziehungen zwischen Sb und anderen Elementen ist unterschiedlich ausgeprägt. Dies ist nicht nur von den verschiedenen geochemischen Parametern der einzelnen Magmatitkörper abhängig, sondern muß im Rahmen der Inhomogenität des Sb-Datenmaterials interpretiert werden. Bei entsprechender Berücksichtigung dieser spezifischen Datengrundlage des Sb liefert die Berechnung der Korrelationskoeffizienten dennoch zumindest Hinweise auf Elementbeziehungen zu Sb.

Sb - Hauptelemente

Im Allgemeinen sind die Korrelationsbeziehungen von Sb zu Hauptelementen schwach ausgeprägt. In einigen Vorkommen zeigen sich schwach positive Beziehungen zwischen Si und Sb. In den Monte Capanne-Gesteinen ist Sb mit den Elementen P und Ba, in den Roccastrada-Vulkaniten mit den Elementen Al, Ti, Mn und in den Mittelalpa-Porphyrten mit den Elementen Mg, Ti und P positiv korreliert. Ansonsten bestehen keine oder schwach negative Korrelationsbeziehungen zwischen den Hauptelementen und Sb.

Sb - Spurenelemente

Die Korrelationskoeffizienten von Sb zu Spurenelementen sind ebenfalls generell niedrig. In Größe und Vorzeichen der Koeffizienten zu Sb ergibt sich kein homogenes Bild unter den verschiedenen Magmatittypen. In Tab. 13 sind die ersten drei Koeffizienten mit dem höchsten positiven Wert zu Sb aufgeführt. Danach ergeben sich für Sb in den unterschiedlichen Magmatitkomplexen folgende Korrelationsbeziehungen:

Plutonite (intermediär bis überwiegend sauer)

In fünf Typen wurden jeweils die ersten drei positiven Korrelationskoeffizienten (insgesamt 15) zu Sb berücksichtigt. Demnach ergeben sich für Sb folgende positive Elementkorrelationen:

- zu Pb - Ni (jeweils 4 und 3 Koeffizienten)
- Cu - Cr - Zn (jeweils 2 Koeffizienten)
- Rb - Co (jeweils 1 Koeffizient)

Vulkanite (sauer)

Zu dieser Gruppe gehören vier Magmatitkomplexe. Auch hier wurden die ersten drei höchsten positiven Elementkorrelationen zu Sb berücksichtigt (insgesamt 12). Demnach ergeben sich für Sb zu folgenden Elementen positive Korrelationsbeziehungen :

Zr - Rb - Ba - Cu je 2 Koeffizienten
Pb - Y - Zn - Cr je 1 Koeffizient

Vulkanite (basisch bis überwiegend intermediär)

Zu dieser Gruppe gehören die 4 Vulkanitkomplexe. Es werden folglich ebenfalls 12 positive Korrelationskoeffizienten ausgewählt. Hier ergeben sich folgende Elementkorrelationen zu Sb :

Y - Zn je 3 und 2 Koeffizienten
Cr - Cu - Co - Ba - Rb - V - Ni je 1 Koeffizient

	Sb	Sb	Sb
Monte Capanne	.38 Cu	.32 Zn	.26 Pb
Castel di Pietra	.33 Cu	.29 Pb	.15 Zn
Botro ai Marmi	.39 Ni	.34 Pb	.31 Co
Gavorrano	.58 Pb	.19 Ni	.13 Cr
Ganggesteine MC	.26 Cr	.19 Rb	.16 Ni
Mittellelba-Porphyr	.37 Zr	.23 Ba	.22 Zn
San Vincenzo	.44 Pb	.37 Rb	.33 Cu
Wetstelba - Porhyr	.79 Rb	.62 Y	.22 Cu
Roccastrada	.66 Zr	.56 Ba	.40 Cr
Radicofani	.57 Cr	.35 Ba	.13 Y
Montecatini	.87 Cu	.51 Zn	.29 Y
Orciatico	.72 Y	.71 Rb	.63 Zn
Monte Amiata	.16 Co	.14 V	.08 Ni

Tab.14 : Sb - Korrelationskoeffizienten der ersten drei Elemente pro Magmatitkomplex mit den höchsten Korrelationswerten.

Man kann die chemischen Elemente zu den Haupttypen magmatischer Gesteine zuordnen. Die hier untersuchten Spurenelemente sind nach SCHROLL (1976) folgenden Magmatittypen zuzuordnen :

Ultrabasite : Cr - Co - Ni
 Basite : V - Cu - Zn - Sr - Sb
 Felsite : Rb - Y - Zr - Ba - Pb

Nach dieser Zuordnung verhält sich das basische Element Sb in den Plutoniten der Südtoskana zum überwiegenden Anteil wie ultrabasische und basische Elemente. Diese positiven Korrelationsbeziehungen zwischen Sb und Cr, Co, Ni, Cu und Zn sind zwar nur anhand niedriger Werte aufgezeigt (Tab. 13) können aber eventuell als Hinweis auf eine genetische Bindung von Sb zu diesen Elementen gelten.

In den sauren Vulkaniten ist Sb zum überwiegenden Teil an felsische Elemente wie Rb - Y - Zr - Ba - Pb positiv geknüpft.

In den intermediären bis basischen Vulkaniten zeigt Sb positive Korrelationen zu Elementen aller drei Haupttypen auf.

Variationsdiagramm Sb - Pb

Die Elementbeziehung zwischen Sb und Pb ist exemplarisch für die Korrelationsbeziehungen der Spurenelemente in den Magmatiten graphisch dargestellt (Abb. 21 a und b). Die Werte der Sb-Korrelationskoeffizienten mit Pb liegen bei positiver Korrelation im Bereich zwischen rund + 0.25 bis + 0.45 . Die graphischen Darstellungen dieser Beziehung in Variationsdiagrammen für die Plutonite und Vulkanite macht folgendes deutlich: Liegen die Pb - Gehalte der Proben über dem Pb - Durchschnittswert des betreffenden Magmatitkörpers, dann weist Pb zu Sb positive Korrelation auf; liegen die Pb - Gehalte unter dem Pb - Durchschnittswert, dann besteht negative Korrelation mit Sb. Unter diesen Bedingungen müssen die Korrelationskoeffizienten niedrig ausfallen. Diese differenzierte Beziehung zwischen den Elementen Sb und Pb kommt bei den plutonischen Gesteinen (Abb. 21 a) deutlicher als bei den Vulkaniten (Abb. 21 b) heraus. Die graphische Überprüfung der Beziehungen von Sb zu weiteren Spurenelementen ergab zum Teil eine Bestätigung, ähnlich der Beobachtung für das Elementverhältnis Sb - Pb, oder es zeigten sich Punktwolken ohne klare Aussagekraft.

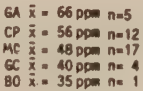


Abb.21 a: Variationsdiagramm Pb/Sb der südtoekanischen Plutonite (Abkürzungen vgl.S.29, Symbole siehe Koordinate mit $\bar{x}$: durchschnittliche Pb-Konzentration des jeweiligen Magmatits; n: Probenanzahl mit Sb-Gehalten größer 1 ppm).

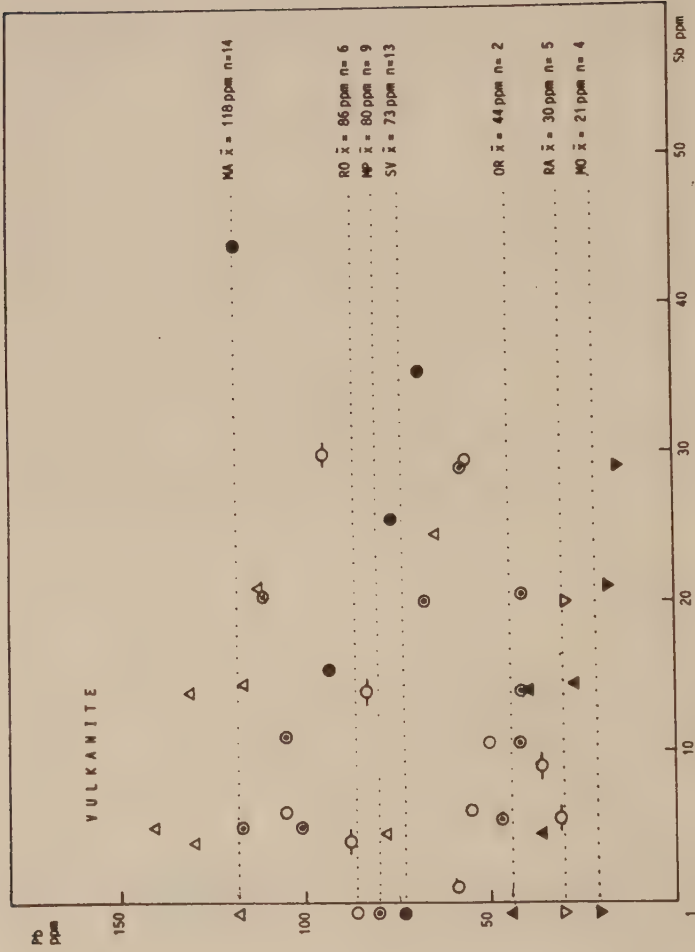


Abb. 21b: Variationsdiagramm Pb/Sb der sudostkanischen Plutonite. Symbole vgl. Erläuterung Abb. 21a.

Sb-Variationsdiagramme

Abschließend zu den Untersuchungen über den Sb-Gehalt und die -Verteilung in den südtoiskanischen Magmatiten werden eventuell vorhandene Abhängigkeiten zwischen dem Sb-gehalt und der geochemischen Differenzierung innerhalb der Magmenabfolge untersucht.

Die mittleren Sb- Gehalte je Magmatitkomplex werden in Anlehnung an die Harker- Diagramme in Beziehung zu den mittleren Gehalten der Haupt-, Neben- und Spurenelemente gesetzt.

Es sei betont, daß die berechneten mittleren Sb-Gehalte nicht einem Untergrundwert, sondern rein statistisch als Mittelwert berechnet wurden. Für diesen Wert wurden jeweils die Proben mit Sb-Gehalten kleiner 1 ppm und die einzelnen Proben mit erhöhten Sb-Konzentrationen zur Berechnung herangezogen.

Diese Untersuchung zeigt, daß keinerlei Abhängigkeit zwischen Sb-Gehalt und geochemischen Differenzierungsgrad innerhalb der Magmatitabfolge der Südtoskana besteht. Dementsprechend besteht auch kein Zusammenhang zwischen räumlicher oder zeitlicher Zonierung der südtoiskanischen Magmatite und ihrem mittleren Sb-Gehalt.

Davon abgesehen werden in dieser Art von Diagrammen Zusammenhänge zwischen den Elementen deutlich:

Alle Hauptelemente mit Ausnahme des Si, Na (und K in den Plutoniten) zeigen zu Sb einen Trend negativer Korrelation. K ist zwar in den sauren bis intermediären Magmatiten bezüglich der mittleren Werte zu Sb negativ korreliert, zeigt in den Plutoniten intern dagegen häufig positive Korrelation zu Sb. Innerhalb der Spurenelemente weisen die Magmatite mit den Elementen Cr- Ni- Zn- Rb- Y- Pb einen Trend zu positiver Korrelation mit Sb auf. Diese Trends zeichnen sich innerhalb der Einzeldiagramme weniger in Form von klaren Achsen aus als vielmehr in Form von Bändern. Häufig liegen innerhalb dieser sogenannten Trendbänder lediglich die sauren bis intermediären Plutonite und Vulkanite.

Wichtig ist, daß die Spurenelemente, die in den Magmatiten positive Korrelationsbeziehungen mit Sb aufweisen, die Elemente sind, die im Vergleich mit ähnlichen anderen Magmatittypen der Erde in den südtoiskanischen Magmatitvorkommen in erhöhten Konzentrationen vorliegen. Dies betrifft die Elemente Rb, Y, Pb, Sb und in den sauren Magmatiten zusätzlich die Elemente Cr und Ni.

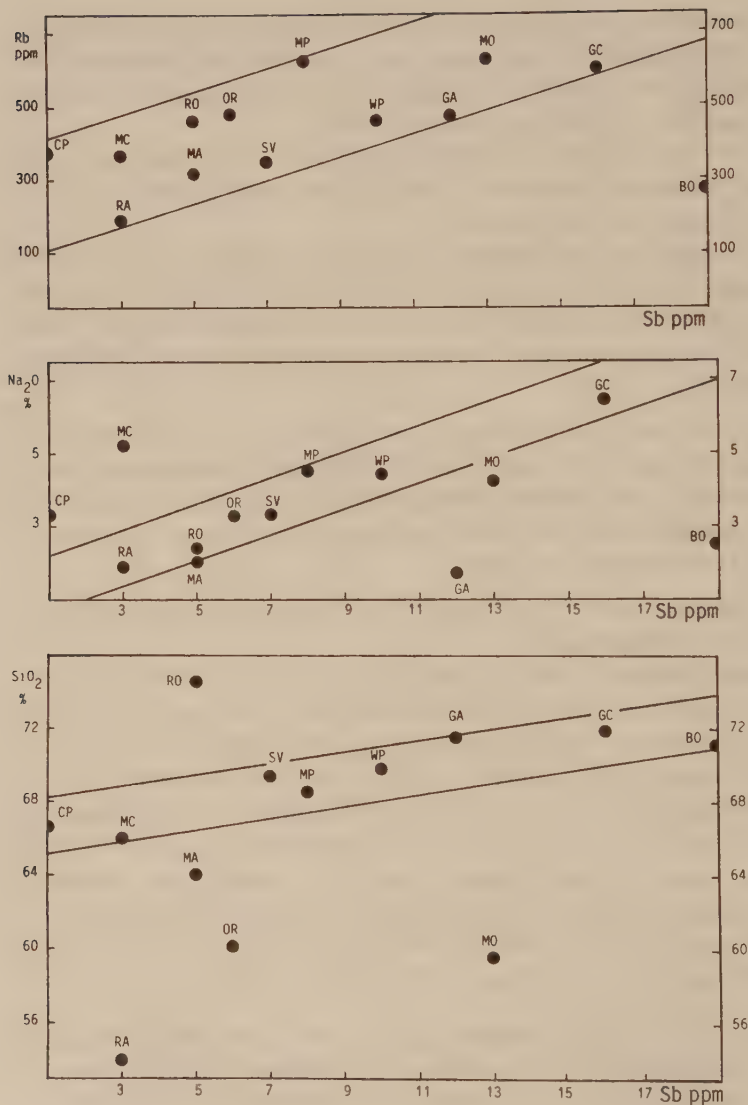


Abb.22: Variationsdiagramme der südtoskanischen Magmatitkomplexe mit-
tels ihrer durchschnittlichen Elementkonzentrationen: Rb/Sb, Na₂O/Sb,
SiO₂/Sb. Symbole s.S. 29.

Damit ist angezeigt, daß die relativ höheren Gehalte von bestimmten Elementen in den südtoiskanischen Magmatiten auf ihre spezifischen Bildungsbedingungen dieser zurückzuführen sind. Die Beziehungen von Sb zu den generell erhöhten Elementen bestehen in erster Linie in den sauren bis intermediären Vulkaniten und Plutoniten, die zum überwiegenden Teil als praktisch reine Krustenderivate aufgefaßt werden. Je nach Zusammensetzung der Kruste am Ort der Aufschmelzung kann eine unterschiedliche Ausgangszusammensetzung gefordert werden. Dies erscheint um so plausibler, da die Aufschmelzungsherde der Südtoskana sich nicht nur in lateraler Entfernung voneinander befunden haben sollen, sondern in unterschiedlichen Tiefenniveaus der Kruste (DUPUY & ALLEGRE, 1972).

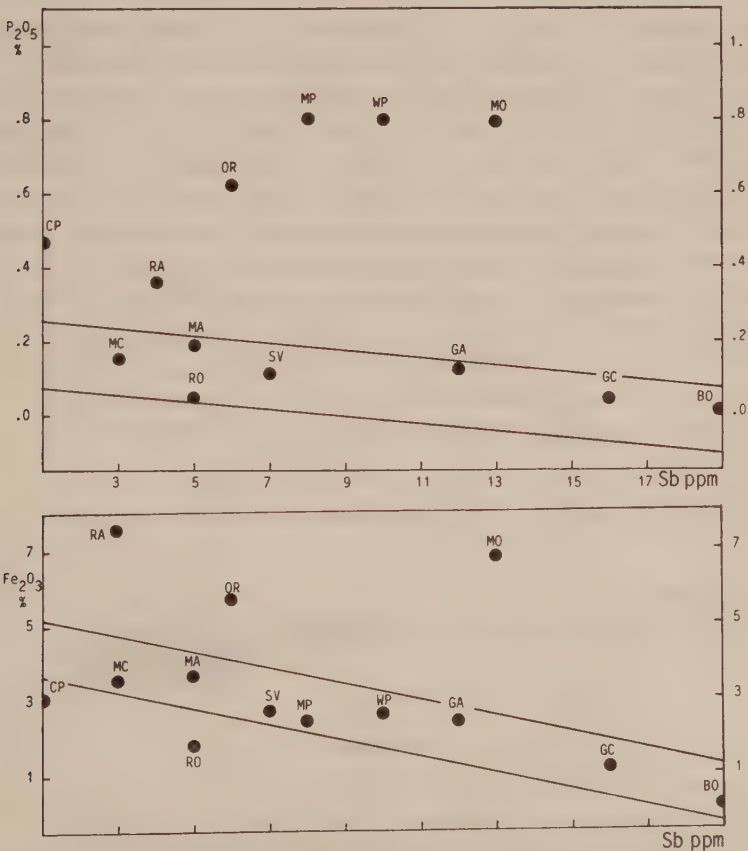


Abb.23: Variationsdiagramme der südtoiskanischen Magmatite mittels ihrer durchschnittlichen Elementkonzentrationen: P_2O_5/Sb , Fe_2O_3/Sb (Fe wie Ti und Mg; weitere Diagramme dieser Art zu den restlichen Elementen im Anhang S.247-151).

4.5. Geochemischer Charakter sekundärer Veränderungen

In den granitischen Gesteinen der Castel di Pietra - Intrusion kann der geochemische Charakter sekundärer Veränderungen beschrieben werden. Mit der Abweichung des Chemismus einzelner Proben vom Durchschnittschemismus ist eine Zufuhr an erzbildenden Elementen verbunden.

Die Plutone von Gavorrano und Castel di Pietra liegen in etwa 4 km Entfernung voneinander. An beide Intrusiva sind Vererzungen gebunden. Nicht geklärt ist, ob es eine Verbindung beider Komplexe in der Tiefe gibt. Der Gavorrano-Pluton ist an eine Horstposition geknüpft und wird beiderseits von Randverwerfungen (im W: Gavorrano-Störung, im O: Monticelli-Störung) begrenzt. Im Bereich dieser Randverwerfungen liegen zahlreiche Pyritvererzungen. Die Erzkörper bestehen aus massivem Pyrit und liegen im tektonischen Kontaktbereich von Granit und Nebengestein. Seit 1898 sind 24 500 000 t Erz (46 % S, 41 % Fe; Cu, Pb, Zn, As: 0.2 %, Co: 0.01 %, Ag: 6 ppm, Au: 0.05 ppm; lokal Sn: bis zu 0.06-0.16 %) in Gavorrano gefördert worden (Stand: 1979; Reserven weniger als 1 000 000 t; DALLEGNO et al., 1979).

Der Pluton von Castel di Pietra besitzt keinen Oberflächenausbiß. Er wurde durch drei Aufschlußbohrungen erschlossen. (In dieser Arbeit wird der Bohrkern Nr. 2 bearbeitet.) Aus dem Bereich der Castel di Pietra - Störung sind zahlreiche meist taube Quarzgänge bekannt. Darunter ist ein Gang mit Spuren an Pyrit, Kupferkies, Zinkblende und Bleiglanz vererzt. Dieser vererzte Gang gab Anlaß zur Hoffnung auf Fortsetzung in der Tiefe, was allerdings mittels dreier Aufschlußbohrungen nicht bestätigt werden konnte.

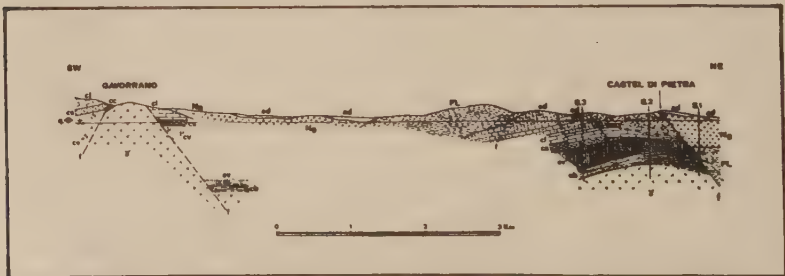


Abb. 24: Profil durch die Strukturen von Gavorrano und Castel di Pietra, ARISI ROTA & VIGHI (1974); ad: Alluvionen, Detritus, Ng undifferenziertes Neogen, FL: Ligurischer Flysch, sd: scisti policromi e diaspiri, cl: Massenkalk, cs: calcari stratificati, cv: Calcare cavernoso, ev: Evaporite, cc: kristalliner Kalk, cb: Phyllite Hornfelse, f: Granite, f: Störung, S1, S2, S3: Bohrungen.

Sekundäre geochemische Veränderungen

An 22 Proben des Castel di Pietra - Plutons der Normalfazies (s. Abb. 25, G_1 und G_2) wurden Haupt- und Spurenelemente bestimmt. Einige Proben besitzen überdurchschnittlich hohe Gehalte an Cu, Pb und Zn. Der entsprechende Hauptchemismus dieser Proben weicht gegenüber dem Durchschnittschemismus ab. Mit diesen Veränderungen im Haupt- und Spurenelemente einiger Granitproben wird der Charakter sekundärer Einflüsse deutlich, die eine Zufuhr von erzbildenden Elementen mitbedingt hat.

Haupt- und Nebenelemente

Die sekundär beeinflussten Granitproben haben gegenüber den durchschnittlich zusammengesetzten Gesteinen erhöhte Gehalte an SiO_2 - Fe_2O_3 - MgO (s. Tab. 14a). Geringfügige bzw. keine Veränderung tritt rechnerisch bei den Gehalten an P_2O_5 - MnO - TiO_2 auf. Eine relative Verarmung an Al_2O_3 - CaO - Na_2O - K_2O zeigen die sekundär veränderten Gesteine.

Die Bilanzierung zeigt, daß insgesamt 6.5 % an Haupt- und Nebenelement-Oxiden zugeführt und 5.2 % abgeführt wurden. Daraus entsteht eine Differenz von 1.3 %, die wahrscheinlich dem nicht analysierten Gehalt an zusätzlich sekundär zugeführten leichtflüchtigen Elementen zuzuordnen ist.

	A	B	C
	$\bar{x}_{13}$	$\bar{x}_9$	Zu- bzw. Abnahme
SiO_2	66.69	70.78	+ 4.09
Al_2O_3	14.91	11.24	- 3.67
Fe_2O_3	3.06	4.13	+ 1.07
MgO	1.11	2.37	+ 1.26
CaO	1.77	1.38	- 0.39
Na_2O	3.27	2.51	- 0.76
K_2O	5.56	5.18	- 0.38
TiO_2	0.45	0.45	$\pm$ 0.00
P_2O_5	0.46	0.48	+ 0.02
MnO	0.03	0.09	+ 0.06

Tab. 15a: Durchschnittschemismus der unveränderten (A) gegenüber der sekundär veränderten (B) Granitfazies des Castel di Pietra - Plutons; C = Differenz der Elementoxide in % der sekundär veränderten Proben gegenüber der Normalfazies; Index entspricht der Probenanzahl.

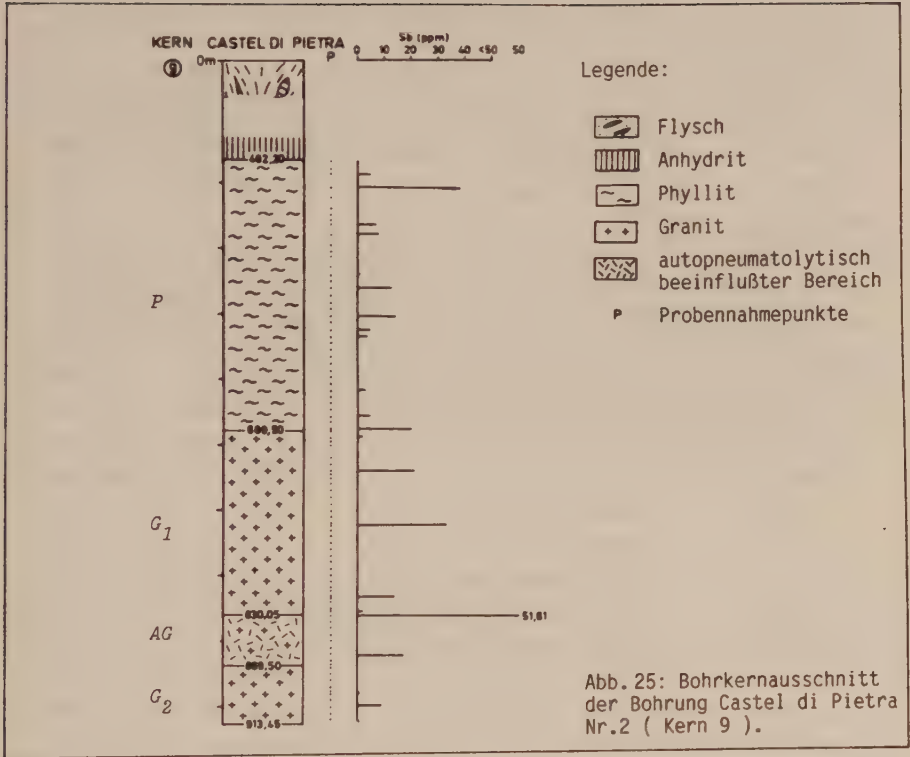
Spurenelemente

Mit der Zuführung von Si ist in den veränderten Granitgesteinen eine Zu- oder Abnahme einiger Spurenelemente verbunden (s.Tab.14b). Die stärkste Anreicherung gegenüber der Normalfazies zeigt das Element Sb, gefolgt von Pb und Zn. Weiter sind die Elemente Ba, Cu, Co und Cr angereichert. Parallel zu der Erhöhung von vor allem erzbildenden Elementen verarmen diese Gesteine an den Elementen V, Ni, Rb, Sr, Y und Zr.

	x ₁₃	x ₉	Differenz (ppm)	(%)
V	38	25	- 13	- 34
Cr	24	25	+ 1	+ 4
Co	12	16	+ 4	+ 33
Ni	24	19	- 5	- 21
Cu	27	39	+ 12	+ 44
Zn	137	317	+ 180	+ 131
Rb	367	290	- 77	- 21
Sr	145	87	- 58	- 40
Y	67	51	- 16	- 24
Zr	175	105	- 70	- 40
Sb	<1	8	+ 7	+ 700
Ba	1566	2287	+ 721	+ 46
Pb	58	241	+ 183	+ 316

Tab. 15b: Spuren-Durchschnittsschemismus der unveränderten (A) und sekundär beeinflussten Gesteinen (B) des Castel di Pietra - Granits; C = Differenz der Spurenelemente (in ppm) der Fazies B gegenüber der Normalfazies; Index = Probenanzahl der Durchschnittsberechnung; D = Differenzangabe in %.

Die Berechnung der Korrelationskoeffizientenmatrix von allen 22 Proben zusammen zeigt mehr allgemeine gesetzmäßige Korrelationsbeziehungen zwischen den Elementen auf. Bezüglich ihres positiven oder negativen Korrelationsverhaltens können die Elemente in zwei große Gruppen unter-



	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
V	1.00	.11	.51	.02	.26	.09	-.33	-.37	-.02	.21	.38	.28	.22
Cr	.11	1.00	.15	-.12	.48	(.67)	-.23	-.15	(.60)	.07	.43	-.10	(.74)
Co	.51	.15	1.00	-.42	(.75)	.49	-.93	-.80	-.35	-.40	(.81)	-.17	.44
Ni	.02	-.13	-.42	1.00	-.32	-.25	.50	.19	.17	.21	-.44	.11	-.27
Cu	.26	.48	(.75)	-.32	1.00	(.85)	-.69	-.67	.08	-.58	(.86)	-.32	(.71)
Zn	.09	(.67)	.49	-.26	(.85)	1.00	-.53	-.49	.41	-.38	(.61)	-.25	(.87)
Rb	-.33	-.23	-.93	.50	-.69	-.53	1.00	(.73)	.32	.47	-.74	-.31	-.52
Sr	-.37	-.15	-.80	.19	-.67	-.49	(.73)	1.00	.11	.58	-.68	.53	-.45
Y	-.02	(.60)	-.35	.17	.08	.41	.32	.19	1.00	.28	.07	.06	(.63)
Zr	.21	.07	-.40	.21	-.58	-.38	.47	.58	.28	1.00	-.43	(.62)	-.20
Sb	.38	.43	(.81)	-.44	(.86)	(.61)	-.74	-.68	.07	-.43	1.00	-.35	(.67)
Ba	.28	-.10	-.17	.11	-.32	-.25	.31	.53	-.06	(.62)	-.35	1.00	-.30
Pb	.22	(.74)	.44	-.27	(.71)	(.87)	-.52	-.45	(.63)	-.20	(.67)	-.30	1.00

Tab. 16: Korrelationskoeffizienten-Matrix von Kernausschnitt AG, Tiefenbereich 830.05 - 869.50 (autopneumatolytisch beeinflusster Abschnitt mit Turmalin); Probenanzahl 17.

teilt werden. Die Gruppen 1a und 1b unterscheiden sich gegenseitig durch die Größe ihrer Korrelationswerte. Die Werte von Gruppe 1a sind hier generell höher als in Gruppe 1b (Tab.17).

Die Elemente Cr und Ni der Gruppe 1a sind in den sekundär überprägten Castel di Pietra-Gesteinen abgereichert. Die Elementkonzentrationen von Gruppe 1b nehmen mit Ausnahme von Ba, ebenfalls in dieser Fazies ab. Alle Elemente die der Gruppe 1 angehören, sind mit Si, Fe, Ca, Mg, Na und Mn negativ korreliert.

Die Elemente Co, Cu, Zn und Pb, die der Gruppe 2 zugeordnet sind, weisen in der sekundär veränderten Fazies der Castel di Pietra-Granite höhere Durchschnittskonzentrationen auf und nehmen mit zunehmender Konzentration der Elemente Si, Fe, Mg, Ca, Na und Mn in den Gesteinen zu.

Das Element Sb ist durch das positive Korrelationsverhalten vor allem zu Si, Pb und Cu in Gruppe 2 zu stellen.

Gruppe 1a :	Elemente <u>V - Cr - Ni</u> negativ zu: Si,Fe,Ca,Mg,Na,Mn positiv zu: Al,K,Ti,P
Gruppe 1b :	Elemente <u>Rb - Sr - Y - Zr - Ba</u> negativ zu: Si,Fe,Ca,Mg,Na,Mn positiv zu: Al,K,Ti,P
Gruppe 2 :	Elemente <u>Co - Cu - Zn - Pb</u> negativ zu: Al,K,Ti,P positiv zu: Si,Fe,Mg,Ca,Na,Mn

Tab.17: Korrelationsbeziehungen der Elemente in Gruppe CP 22, Castel di Pietra-Pluton. Proben aus dem Kernbereich G₁ und G₂ (Abb.25).(Korrelationskoeffizientenmatrix im Anhang)

Im Original der Bohrkernbeschreibung ist für den Bereich zwischen 830.05 und 869.50 m Teufe ein Bereich ausgeschieden, der durch einen hohen Anteil von Turmalinmineralisationen als ein Abschnitt autopneumatolytischer Veränderung (Bor-Metasomatose) beschrieben ist. Die Korrelationskoeffizienten der Spurenelemente in diesem Abschnitt sind im Vergleich zu der Normalfazies des Granits, durch hohe Werte ausgezeichnet. Hohe po-

tive Korrelationsbeziehungen untereinander weisen die Elemente Sb und Cu, Pb, Zn und Co auf. Cr zeigt ebenfalls positive Korrelationsbeziehungen zu Sb und ist selber deutlich positiv mit Pb, Zn und Y korreliert. In diesem Kernabschnitt AG werden die Beobachtungen bestätigt, die die sekundären geochemischen Veränderungen in den Kernabschnitten G₁ und G₂ aufgezeigt haben.

In den Bilanzen der Gesteinsveränderungen an Haupt-, Neben- und Spurenelementen wurden Durchschnittswerte berechnet. Die Veränderungen in den einzelnen Proben jedoch zeigen im Vergleich zueinander nicht stets die gleiche Art der Elementzu- oder -abfuhr auf. Beispielsweise verarmen manche Proben bis auf rund 20 ppm Rb, während andere des gleichen Probentyps bis um 1000 ppm Rb angereichert sind. Ähnlich dem Rb verhält sich Ba mit Verarmungen bis zu 70 ppm auf der einen Seite, und Anreicherungen gegenüber den durchschnittlichen Gehalten von 1000 ppm auf der anderen Seite.

Die Gesteine des Castel di Pietra-Plutons weisen im Bohrkernprofil einen Entwicklungstrend von quarzmonzonitischen Gesteinen im Liegenden zu granitischen Gesteinen im Hangenden auf. Die Proben mit sekundärer Anreicherung der Elemente Si, Fe und Mg und Sb, Pb, Zn, Ba, Cu, Co und etwas Cr sind häufig auch durch Pyritmineralisationen in unterschiedlichen Mengen gekennzeichnet. Sb als Mineralphase existiert nicht. Die erhöhten Sb-Gehalte einzelner Proben stehen im genetischen Zusammenhang mit den Gangvererzungen (Spuren von Pyrit, Kupferkies, Bleiglanz und Zinkblende) im Bereich der Castel di Pietra-Störung.

Nach diesen Untersuchungen zur Elementverteilung und den Elementbeziehungen untereinander sind die erhöhten Sb-Gehalte einzelner Proben des Castel di Pietra-Plutons nicht auf primäre Anreicherungen der Schmelze selber zurückzuführen, sondern stehen im engen genetischen Zusammenhang mit den Pyrit- und Buntmetallvererzungen, die in Spuren auch in den Quarzgängen der Castel di Pietra-Störung auftreten.

4.6. Zusammenfassung

Die jungen plio-pleistozänen Magmatite der Südtoskana gehören der Kalk-alkali-Reihe an. Hohe Sr-Isotopenverhältnisse von 0.711-0.726 (BARBERI et al., 1971; HAWKESWORTH & VOLLMER, 1979), ^{18}O -Werte von $+11.2\text{‰}$ - $+16\text{‰}$ (TAYLOR & TURRI, 1976) und das Vorkommen von Reliktkristallen (Quarz, Plagioklas, Cordierit, Granat, Zirkon) weisen u.a. überwiegend (aber nicht unbedingt ausschließlich) auf krustenanatektischen Ursprung der westlichen südtoiskanischen Magmatite hin. Die Genese der östlichen und jüngsten Vulkanitvorkommen (Montecatini V.C., Orciatico, Monte Amiata, Radicofani) ist noch nicht vollständig verstanden. Nach PICHLER (1970) können die Subvulkanite von Orciatico und Montecatini V.C. als extreme Fälle einer Filtrationsdifferentiation aus anatektischen Magmen interpretiert werden. Neuere Untersuchungen (u.a. HAWKESWORTH & VOLLMER, 1975) diskutieren als Ausgangsmaterial für die Monte Amiata- und Radicofani-Vulkanite hybride Schmelzen aus Mantel- und Krustenmaterial.

Die junge Tektonik der Südtoskana steht in enger wechselseitiger Beziehung mit dem Magmatismus. So sind die Magmatitvorkommen auf den Inseln des Schelfbereichs und die festländischen Komplexe an die Hauptrichtung NNW/SSO und die annähernd senkrecht dazu verlaufende tyrrhenische Richtung gebunden. Zwischen zeitlichem und räumlichen Auftreten der Vorkommen besteht ein generell linearer Zusammenhang (DEHM, 1983: S.34,36).

Die westlichen Magmatite zeigen in etwa analog ihrer räumlichen und zeitlichen Abfolge eine progressive Entwicklung vom Monte Capanne-Pluton bis zu den Roccastrada-Vulkaniten. Anhand der Projektionspunkte ihrer mittleren Konzentrationen im $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}$ -Diagramm nach CONDIE & HUNTER (vgl.S.39, Abb.14) ist eine geochemische Zuordnung der Einzelvorkommen von Westen nach Osten in 3 Zonen aufzuzeigen:

1. Granodiorit-Feld : Monte Capanne, West- und Mittelbaporphyre
2. Quarzmonzonit-Feld : Montecristo, Porto Azzuro, San Vincenzo
3. Granit-Feld : Giglio, Castel di Pietra, Botro ai Marmi, Roccastrada, Gavorrano
nicht granitoide Magmatite: Montecatini V.C., Orciatico, Monte Amiata, Radicofani (s.S.30-34, Kap.4.1.)

Die Gesteine des Castel di Pietra-Plutons differenzieren innerhalb des Bohrkerns vom Liegenden zum Hangenden von quarzmonzonitischer zu granitischer Zusammensetzung.

Der enge genetische Verwandtschaftsgrad aller hier untersuchten Magmatit-Komplexe wird in einigen Harker-Diagrammen besonders deutlich. In den Variationsdiagrammen von Ca, Mn und Ti liegen die Punkte aller Magmatitproben auf einer gemeinsamen negativ orientierten Trendachse.

Zwischen den mittleren Zr/Ti-Verhältnissen der Einzelkomplexe und den bislang bekannten radiometrischen Altern besteht für einzelne Magmen-gruppen eine Abhängigkeit. Setzt man eine gesetzmäßige Beziehung voraus, dann sollte der Castel di Pietra-Pluton (unbekanntes Alter) nur wenig jünger als der Monte Capanne-Pluton und älter als der benachbarte Gavorrano-Pluton sein.

Das K/Rb-Verhältnis der Magmatite nimmt von W nach O zu, was nach DEPUY & ALLEGRE (1972) mit zunehmender Krustenverdickung bzw. einer Abnahme des partiellen Aufschmelzungsgrades mit zunehmendem Überlastungsdruck erklärt werden könnte. Von den hier untersuchten Magmatiten zeigen die am weitesten östlich gelegenen Komplexe von Radicofani, Monte Amiata und Orciatico mit K/Rb-Verhältnissen von 177, 161 und 158 die höchsten Werte auf. Nimmt man die mittleren Verhältnisse der magmatischen Gesteine Elbas, die der festländischen sauren Vulkanite und Plutonite und die der östlichen intermediären Vulkanite, dann ergibt sich wiederum eine Zonierung mit steigenden K-Gehalten und leicht fallenden Rb-Werten von W nach O. Analog dem sinkenden Alter innerhalb der festländischen sauren Plutonite und Vulkanite nehmen mit jünger werdendem Alter die mittleren K/Rb-Verhältnisse ebenfalls in der Reihenfolge Castel di Pietra, Gavorrano, San Vincenzo und Roccastrada ab. Dies würde ebenfalls für das höhere Alter des Castel di Pietra-Plutons gegenüber der Gavorrano-Intrusion sprechen.

Die geochemische Verteilung der Haupt- und Nebenelemente zeigt in den südtoskanischen Magmatiten im Vergleich zu ähnlichen Magmatittypen anderer Gebiete keine wesentlichen Unterschiede auf. In der Spurenelementverteilung dagegen sind Besonderheiten zu verzeichnen: Die mittleren Rb-Gehalte sind etwa um das 3- bis 4-fache überhöht, die Y-Werte sind generell leicht überhöht, die Pb-Konzentrationen um das Doppelte bis Vierfache überhöht. In den sauren Magmatitvorkommen sind zusätzlich die Cr-Werte leicht erhöht und die Ni-Gehalte erreichen Werte, die bis zu 3-mal höher als in vergleichbaren Gesteinen sind. Die V-Konzen-

trationen sind in den südtoiskanischen Magmatiten generell erniedrigt. Ermittelt man von den Einzelproben mit erhöhten Sb-Konzentrationen einen durchschnittlichen Gehalt für die überwiegend sauren Plutonite, die Vulkanite und die intermediären Vulkanite, dann ergeben sich Gruppenmittelwerte von 7 bis 9 ppm Sb, die weit damit weit über den durchschnittlichen Gehalten von 0.1 - 0.2 ppm Sb für andere Granite und Basalte der Erde liegen (SCHROLL, 1975).

Weiterhin zeigt sich ein Anwachsen der mittleren Elementgehalte von Ni - Cu - Zn - Y - Ba - Pb in den Plutoniten mit der Entwicklung von W nach O und in Abhängigkeit von den steigenden mittleren Si-Gehalten.

Innerhalb der sauren Vulkanitvorkommen nehmen ebenfalls von W nach O mit zunehmendem mittleren Si-Gehalten der Einzelvorkommen die Elementgehalte von Cr - Co - Ni zu.

Mit der progressiven Entwicklung der intermediären bis sauren Plutonite und Vulkanite von W nach O erhöhen sich also u.a. die mittleren Elementkonzentrationen femischer Elemente. Diese Zunahme scheint auf eine sich verändernde Krustenzusammensetzung im Bereich der Aufschmelzungsherde von W nach O hinzudeuten.

Sb-Verteilung

Die Streuung der Sb-Daten in allen hier untersuchten Magmatitvorkommen der Südtoskana ist extrem hoch und liegt mit Abstand über den Daten der anderen Spurenelemente. Der Wert der relativen Standardabweichung von Sb beträgt in den Einzelvorkommen zwischen 100 und 2000. Die Spurenelemente mit den nächsthöchsten relativen Standardabweichungen sind mit abnehmender Reihenfolge Ba - V - Cu - Ni.

Die Sb-Daten aller untersuchten Magmatitproben zeigen eine anormale Häufigkeitsverteilung auf, wie sie typisch für hydrothermale Vorkommen ist. Die Sb-Konzentrationen liegen zwischen 1 und 91 ppm. Die Mehrzahl der Proben besitzt Sb-Gehalte kleiner 1 ppm ($n=137$). Die Verteilung der Sb-haltigen Proben ist mehrgipfelig mit Peaks bei 5, 13 und 21 ppm. Lediglich vier Werte liegen oberhalb 50 ppm Sb.

Von allen Magmatiten besitzen 38 % der Proben Sb-Werte größer 1 ppm. In den plutonischen Gesteinen weisen 36 %, in den vulkanischen Gesteinen 41 % der Proben Sb-Werte größer/gleich 1 ppm auf. Zwischen Vulkaniten und Plutoniten besteht kein bedeutsamer Unterschied bezüglich der Sb-Führung.

Die Gesteine des Castel di Pietra-Plutons, die erhöhte Sb-Konzentrationen enthalten, weisen sekundäre Veränderungen im Gesteinschemismus auf, die sich gegenüber der Normalfazies in folgender Weise äußern:

relative Anreicherung von	relative Verarmung an
Si - Mg - Fe (P - Mn)	Al (Na - Ca - K)
<u>Sb</u> -Pb-Zn-Ba-Cu-Co-Cr	Sr-Zr-V-Y-Rb-Ni .

Die Einzelproben mit den höchsten Sb-Gehalten aller Magmatite von 50 bis 91 ppm Sb weisen zusätzlich stark überhöhte Konzentrationen an Pb, Zn, Cu auf und in einem Fall auch hohe Konzentrationen an V und Cr.

Andere Magmatite mit weniger hohen Sb-Gehalten zeigen im Chemismus gegenüber der Normalfazies Anreicherungen der Elemente Si, K, Na und Rb, Y, Pb, Zn, Ba, Sr und in einigen Fällen auch der Elemente Ni, Cr, Cu und Zr auf.

Entsprechend der hohen Streuung der Sb-Daten sind im allgemeinen nur relativ schwache Korrelationsbeziehungen von Sb mit anderen Elementen vorhanden. Schwache positive Beziehungen zeigt Sb in den

- Plutoniten (überwiegend sauer) mit Pb-Ni-Cu-Cr-Zn (Rb-Co)
- Vulkaniten (sauer) mit Zr-Rb-Ba-Cu (Pb-Y-Zn-Cr)
- Vulkaniten (ü.w.intermediär) mit Y-Zn (Cr-Ni-Cu-V-Rb-Ba)

In Variationsdiagrammen der mittleren Sb-Gehalte von einzelnen Magmatit-Komplexen mit anderen Elementen ist Sb mit Si-Na (K teilweise) und den Spurenelementen Pb-Zn-Rb-Y, und nur in den sauren Magmatiten zusätzlich mit Cr-Ni, positiv korreliert.

Die korrelativen Beziehungen von Sb in den magmatischen Gesteinen der Südtoskana treten teilweise auch in Bodenproben auf, die im Rahmen eines Sb-Bodenproben-Prospektionsprogrammes in der Südtoskana (KLEMM et al., 1982) untersucht worden sind. In den Bodenproben ist Sb mit abnehmender Reihenfolge mit den Elementen Pb-Sr-Ba-Zn-Rb-Zr-Y positiv, mit den Elementen Co und Ni negativ, mit V-Cr-Cu, den Haupt- und Nebenelementen nicht korreliert (DEHM, 1983).

Die Elemente Pb, Zn, Rb und Y und in den sauren Magmatiten zusätzlich Cr und besonders Ni, die im Vergleich zu anderen, ähnlichen Magmatiten in den südtoskanischen Vorkommen in erhöhten Konzentrationen vorliegen, sind mit Sb häufig positiv korreliert.

An dieser Stelle sei vorausgreifend darauf hingewiesen, daß beispielsweise die Gesteine der Apuaner Abfolge (nordtoskanisches Basement) Ni-Konzentrationen in der Größenordnung von 200 ppm aufweisen.

Die gegenüber anderen Magmatiten erhöhten Gehalte einiger Spurenelemente in den südtoskanischen Magmatitvorkommen können durch den krustenatektischen Ursprung plausibel erklärt werden. Die vermutliche Änderung in der Krustenzusammensetzung im Raum der Aufschmelzungsherde hat dann nicht nur die Zusammensetzung der Schmelzen geprägt, sondern auch die Zusammensetzung der epi- bis postmagmatischen Lösungen beeinflusst.

Die geochemische Zusammensetzung der überwiegenden Anzahl von Magmatitproben mit Sb-Gehalten größer/gleich 1 ppm, weist gegenüber den Gesteinen der jeweiligen Normalfazies deutliche Änderungen im Gesamtchemismus auf. Diese, teilweise in sehr unterschiedlichem Ausmaß erscheinenden geochemischen Veränderungen, können in den meisten Fällen durch sekundäre Stoffzufuhr hydrothermalen, epi-bis postmagmatischer Lösungen gut erklärt werden.

Im Zusammenhang mit der Entstehung erhöhter Sb-Gehalte in Gesteinen der südtoskanischen Magmatite ist eine Überlagerung zweier Phänomene anzunehmen:

- Mit der Bildung der Magmatite und fortschreitenden Front von Westen nach Osten treten Krustendehnung und -aufheizung auf. Mit der Entstehung von tiefgreifenden Bruchsystemen und abklingender magmatischer Aktivität steigen hydrothermale Lösungen entlang tektonischer Schwächezonen auf.
- Im Bereich des südtoskanischen Sockels ist mit primären Krustenveränderungen an den Orten der Magmenentstehung zu rechnen.

Damit ist der erste Teil der Untersuchungen zu potentiellen Sb-Muttergesteinen abgeschlossen. In den südtoskanischen Magmatiten haben sich keine Anhaltspunkte für primär erhöhte Sb-Konzentrationen ergeben. Die hohe Streuung der Sb-Daten, die Art der Sb-Verteilung in den Gesteinen zusammen mit den Veränderungen im Gesamtchemismus von Proben anormaler Sb-Gehalte sprechen vielmehr für sekundäre Sb-Zufuhr im Bereich tektonischer Schwächezonen.

KRISTALLINE GESTEINE DES TOSKANISCHEN BASEMENTS

5. ZUR GEOLOGIE UND STRATIGRAPHIE DER TOSKANA UND SARDINIENS

In diesem Abschnitt werden verschiedene paläozoische Kristallinabfolgen beschrieben, die in den darauffolgenden Kapiteln geochemisch weiter bearbeitet werden. Dabei steht die Frage im Vordergrund, welche Rolle diese Gesteinsabfolgen bezüglich ihrer möglichen Bedeutung als potentielle Muttergesteine der jungen epigenetischen Sb-Vererzungen im Raum der südlichen Toskana einnehmen.

Folgende Kristallinabfolgen werden in den nächsten Kapiteln untersucht:

1. Altpaläozoikum der Apuaner Abfolge (Nordtoskana): Filladi inferiori und Buti-Gruppe im Bereich der Hg-Lagerstätte von Levigliani und Ripa.
2. Jungpaläozoikum der Boccheggiano-Formation (Südtoskana): Bohrkerne aus dem Bezirk Niccioleta-Boccheggiano-Fenice Capanne.
3. Altpaläozoikum der Calamita-Schiefer (Südtoskana): Im SW der Halbinsel Calamita auf Elba.
4. Altpaläozoikum der Monte Narba-Formation (Sardinien): Im Bezirk Sarrabus-Gerrei mit der Sb-W- Lagerstätte von Villasalto.

Für die geochemische Bearbeitung wurde jeweils ein Straßenprofil innerhalb der paläozoischen Serien der Apuaner Alpen (nördlich der Ortschaft Levigliani) und Elbas (Halbinsel Calamita) aufgenommen. Die heute aufgelassenen Hg-Minen von Ripa und Levigliani wurden begangen.

Für die Untersuchung der Boccheggiano-Formation wurden in der Südtoskana jeweils drei Bohrkerne aus der Umgebung der Ortschaften Niccioleta, Boccheggiano und Fenice Capanne und ein Kern von Castel di Pietra bearbeitet.

Die ältesten Gesteine in Nachbarschaft der Südtoskana mit synsedimentärer Sb-Vererzung befinden sich im Bezirk von Sarrabus-Gerrei, im SO-Teil der Insel Sardinien. Diese Vererzung in altpaläozoischen Gesteinen gab Anlaß zur Begehung der heute aufgelassenen, einst bedeutenden Sb-Mine von Villasalto. Die hier gewonnenen Erkenntnisse zum Vererzungstyp und zur Lithologie der Nebengesteine bilden zusammen mit der bereits hierzu vorhandenen Literatur einen wesentlichen Aspekt bei den Überlegungen zur Herkunft des Sb in den südtoskanischen jungen Mineralisationen.

Tektonik

Nach CARMIGNANI, GIGLIA & KLIGFIELD (1978) ist die Struktureinheit der Apuaner Alpen das Ergebnis einer Kontinent-Kontinent-Kollision zwischen der korsisch-sardischen Mikroplatte und der italienisch-adriatischen Platte. Dadurch wurde hier, am Westrand der Adriatischen Platte, der Ablagerungsraum der toskanischen Sequenzen durch Einengung aufgefaltet und übereinandergeschoben. Im Bereich des sogenannten Autochthons, der Toskaniden I, entstand eine innerkontinentale Scherzone (AA, in Abb.27), deren Faltenwurf durch spätere Deformationsphasen nochmals überprägt wurde. Die ursprünglich nebeneinanderliegenden Faziesräume liegen heute übereinander gestapelt und von ihrem ursprünglichen Ablagerungsraum entfernt vor. Es werden folgende tektonische Faziesräume unterschieden:

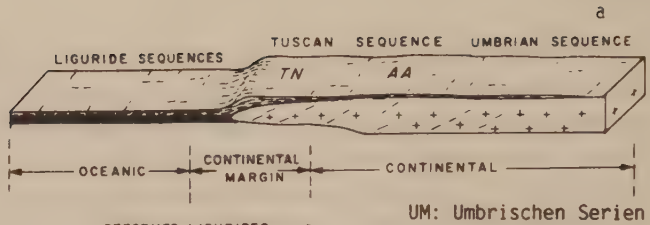
- im Liegenden die epimetamorphen Toskaniden I = Apuaner Autochthon
- als Decke überschoben die nicht metamorphen Toskaniden II (die Basis dieser Deckeneinheit bildet der Calcare cavernoso)
- Massa-Zone als tektonische Einheit zwischen Toskaniden I und II
- zuoberst die Deckeneinheit der Liguriden (Flyschabfolgen)

Die Einengung dieses Raumes erfolgte in drei kompressiven Phasen (D_1 - D_3 , s. Abb.27a) während des Oligo- Miozäns (CARMIGNANI et al., 1975):

- D_1 : In dieser ersten und gleichzeitig wichtigsten Phase werden die autochthonen Serien metamorphisiert und sukzessive einem weiträumigen Isoklinal-Faltenbau mit liegenden NNW-SSO-Achsenebenen unterworfen. Dieser Phase wird die größte Krusteneinengung zugesprochen; sie ist anhand radiometrischer Anhaltspunkte (KLINGFIELD, HUNZIKER & SCHRAMMEL, 1977) datiert auf 26 Ma, Grenze Oligozän/ Miozän. Dieser Phase werden von CARMIGNANI, DESSAU & DUCHI (1979) epigenetische Erzvorkommen zugerechnet, die in den der Einengung folgenden Scherzonen durch aufsteigende Lösungen abgesetzt worden sind.
- D_2 : Diese Phase tritt nur lokal, in einem 2-4 km breiten Band, auf. Hier findet sich asymmetrischer Faltenbau mit annähernd O-W-gerichteten Achsen.
- D_3 : In der 3. Phase wird das gesamte Gebiet, D_1 und D_2 , überprägt mit erneut vorherrschender Richtung in NNW-SSO. Im Westen herrscht W-Vergenz, im Osten O-Vergenz vor. Das Alter von D_3 wird mit Obermiozän, 11 bis 14 Ma, angegeben.

U.Kreide-Paleozän/Eozän:

Sedimentation auf absinkendem Kontinentalrand.



Eozän-Oligozän:

Einengung, Überschiebung der Ligurischen Decke.



Ober-Oligozän: D₁

Anlage der innerkontinentalen Scherzone bei fortschreitendem Deckentransport.



TN: Toskana Decke

LIG: Liguriden

Ober-Oligozän: D₁

Überschiebung und intensive Deformation der Autochthonen Einheit AA.



O.Oligozän-Miozän:

D₂ + D₃

Überprägung des Gesamtgebietes durch Deformationsphasen D₂ und D₃ bei fortgesetztem Deckentransport u. Einengung des Raumes.

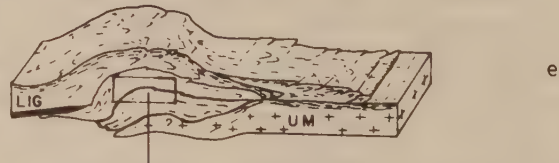


Abb.27 a: CARMIGNANI et al. (1978) s.folgende Seite, Fußnote.



Abb. 27 b: CARMIGNANI, DESSAU & DUCHI (1979), s.folgende Seite.

Toskanische Decke: Cv, Kalkstein; Massa-Einheit: Vr, Phyllite; Autochthon: Pmg, Flysch- G, Marmor, Chert-haltige Kalksteine - Tr, Dolomite - P: Phyllite und Porphyroide = Filladi inferiori.

Auf die drei Einengungsphasen folgt im Verlauf der pliozänen-quartären Dehnungsphase Bruch- und Grabentektonik und Heraushebung des Gebirgsstockes.

Tektonische Aufnahmen veranlassen CARMIGNANI et al. (1978) zu der Vermutung, daß das sogenannte Autochthon der Apuaner Alpen selber nicht autochthon, sondern ebenfalls gegenüber seiner ursprünglichen Position verschoben ist. Von diesen Autoren wird deshalb eine neue Namensgebung "Apuane metamorphic sequence" statt Apuaner Autochthon vorgeschlagen.

Metamorphose

Die Gesteine der Toskanischen Decke (Toskaniden II) sind während des Dekentransportes nicht intensiv deformiert worden. Der Metamorphosegrad dieser Serien erreicht nicht das "very-low-stage" (WINKLER, 1979). Die Illitkristallinität zeigt auf, daß der Metamorphosegrad der "sub-greenschist-Fazies" erreicht worden ist (KLIGFIELD et al., 1977).

Die Kristallineinheiten der Toskaniden I sind höher metamorph; die Gesteine liegen im Bereich der Grünschieferfazies der Regionalmetamorphose. Zwischen den Toskaniden II und den Toskaniden I besteht kein kontinuierlicher Metamorphoseübergang. Der Metamorphosesprung wird dadurch erklärt, daß eine Evaporiteinheit, der Calcare cavernoso, die Basis der Toskaniden II-Decke bildet.

Die typischen Mineralparagenesen der Metamorphite sind:

1. Quarz - Albit - K-Hellglimmer - Chlorit
2. Quarz - K-Hellglimmer - Chlorit - Chloritoid - Epidot
3. Quarz - K-Hellglimmer - Kalzit - Epidot

Dies entspricht den Bedingungen der Regionalmetamorphose im T-Bereich von 300° - 400° C. Die Thermolumineszenz-Kurven an Marmoren des Monte Corchia deuten auf erreichte Temperaturen zwischen 300° - 400° C. Auf einen vergleichbaren T-Bereich von 350° - 400° C weisen Mg-Bestimmungen von Marmoren in Gegenwart von Dolomit. Während der Deformationsphasen im Oligo- und Miozän werden Drucke zwischen 3 - 4 kb angenommen (KLIGFIELD et al., 1977; CARMIGNANI et al., 1978, 1979).

letzte Seite: Abb. 27 a: Modell zur tektonischen Entwicklung der Apuaner Alpen von CARMIGNANI et al. (1978); Abb. 27 b: Interpretation der heutigen Position der Hg-Lagerstätten Ripa und Levigliani, Abb. entspricht dem Ausschnitt aus Abb. 27 a/e, von CARMIGNANI et al. (1979).

Stratigraphie des Paläozoikums

Die Stratigraphie der tektonischen Einheiten Toskaniden I und II ist in Abb. 29 dargestellt. Dem Calcare cavernoso an der Basis der Toskaniden II kommt in der Südtoskana die Rolle als wichtigstes Sb-Erzträgergestein zu, den dort überlagernden Flyscheinheiten der Ligurischen Decke die Funktion von weitgehend impermeablen Deckschichten bezüglich der südtoskanischen Sb-Lagerstättenbildung. In den Apuaner Alpen gelten dagegen andere Bedingungen; hier treten keine Sb-Mineralisationen vom südtoskanischen Typ auf. Die Serien der Toskaniden II sind in den Apuaner Alpen ohne lagerstättenkundliche Relevanz.

Von Interesse sind die hier aufgeschlossenen Gesteinsabfolgen der Toskaniden I, des Apuaner Autochthons, aus zweierlei Gründen: zum einen sind im Bereich der metamorphen Sequenz Gesteine mit Sicherheit altersmäßig in das Silur zu stellen - Serien, die von einer Sequenz überlagert sind, die der südtoskanischen Abfolge entspricht - und zum anderen treten in den silurischen Gesteinsserien synsedimentäre Hg-Mineralisationen auf. Im Rahmen dieser Arbeit werden lediglich die Gesteinsabfolgen der metamorphen Einheit, der Toskaniden I, im Liegenden der triassischen Grezzoni - Abfolge untersucht. Diese Serien werden in der Literatur wie folgt untergliedert:

GIGLIA (1966)	BERGMANN (1969)	BAGNOLI, GIANELLI, PUXEDDU, RAU, SQUARCI & TONGIORGI (1979)
<u>P_{1t}</u> Quarziti e filladi superiori Porfiroidi e scisti porfirici con lenti di dolomie	<u>HÄNGENDSERIE</u> Graphitische Dolomite, Marmore Serizit-Quarz-Phyllite Graphitschiefer Chloritoid-Serizit-Schiefer Serizit-Chlorit-Schiefer Chlorit-Albit-Schiefer Metadiabase Porphyroide Chloritoid-Serizit-Quarzit Serizit-Quarzit	Supergroup 2 Tuscan crystalline <u>Buti group</u> ★ 1 Quarziti e filladi superiori 2 Dolomie scistose ad Orthoceras scisti grafitici a Graptoliti 3 Porfiroidi and scisti porfirici
<u>P</u> Filladi con lame di gneiss albitici	<u>LIEGENDSERIE</u> Serizit-Quarz-Phyllite Serizit-Phyllite Albit-Porphyroblasten-Schiefer Albit-Quarzite Serizit-Quarzite Metadiabase	<u>Filladi inferiori group</u> 4 Metabasite (Valle del Giardino) 5 Quarziti e filladi inferiori

Abb.28 : Gliederung des Paläozoikums der Toskaniden I in den Apuaner Alpen. *Alterseinstufung: 1: Obersilur-Devon?, lithologischer Vergleich; 2: Ludlow, fossildatiert; 3: Silur, Nebengesteine von 2; 4: U.-M.Silur, lithologischer Vergleich; 5: Ordovizium-M.Silur, Lithologie und stratigraphischer Verband von BAGNOLI et al., 1979.

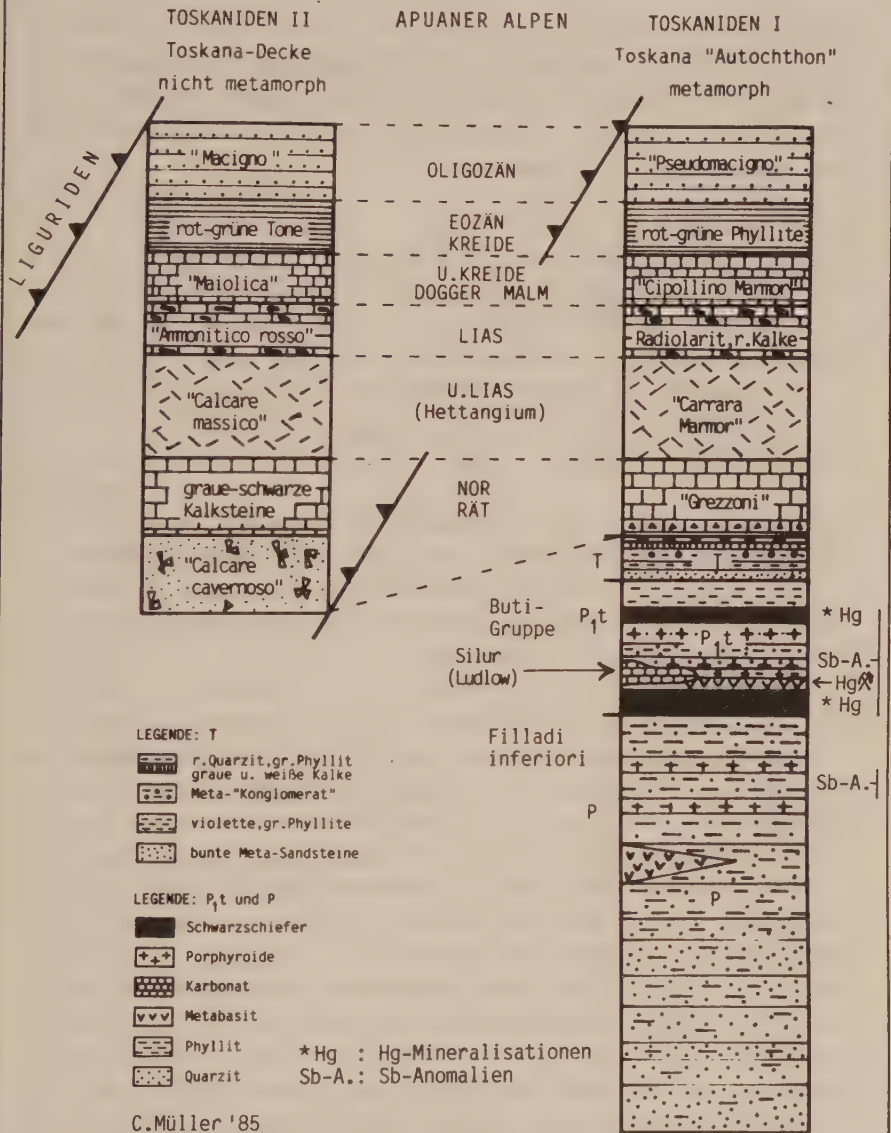


Abb. 29: Stratigraphie der tektonischen Einheiten Toskaniden I und Toskaniden II der Apuaner Alpen (schematisch). Position der Hg-Lagerstätte von Levigliani.

Einheit T

Die Profilaufnahme auf der Höhe des Pian di Lago (neue Straße) gab Anlaß, eine Zone T, zwischen der Abfolge von P₁t im Liegenden und den Grezzoni im Hangenden, neu zu definieren. Diese Abfolge untergliedert sich vom Hangenden zum Liegenden in:

- graue Schiefer
 - 0.5 m hellgraue Karbonate
 - 1.5 m graue Karbonate
 - 0.1 m Schiefer
 - 0.6 m roter Meta-Sandstein
 - 0.8 m weißer, dünnbankiger Kalk
- Tocchi-Einheit ?
(Karn)

und

- polymiktes Meta-Konglomerat ("Anageniti"?)
 - Serizit-Schiefer und
 - violette und graue Phyllite in Wechsellagerung
 - bunte Quarzit-Schiefer
- Verrucano-Einheit ?
(Perm-U.Trias)

Die lithologische Ähnlichkeit der oben beschriebenen Abfolgen in den epimetamorphen Toskaniden I der Apuaner Alpen mit den nicht metamorphen Gesteinsabfolgen in der Südtoskana macht es gut möglich, daß hier, im Liegenden der Grezzoni (Nor/Rät), die äquivalenten Gesteine der Tocchi- und Verrucano-Formation vorhanden sind.

In der Nachbarschaft wird von BERGMANN (1969) bei Ripa ein Profil beschrieben mit einer rund 80 m mächtigen Abfolge von Anageniten (Quarz-Konglomerate mit bis faustgroßen Quarzgeröllen in Wechsellagerung mit quarzitischen und phyllitischen Gesteinen) im Liegenden der Grezzoni.

In diesem Profil ist eine schwache Winkeldiskordanz zwischen den Anageniten und den liegenden Serien P₁t beschrieben.

An der Ostflanke des Monte Corchia treten diese Gesteinsserien, diskordant von den Grezzoni überlagert, wieder auf und werden von BAGNOLI & TONGIORGIO (1979) wie folgt charakterisiert:

Die Serie besteht hier aus blauen, dünngebankten Dolomiten und weißen Kalkschiefern, zwischengelagert von hellgrünen Phylliten und mehr oder weniger sandigen, dunklen, karbonatreichen Lagen. Lokal sind auch dunkelgraue, gut geschichtete dolomitische Kalksteine in Lagen von cm-Mächtigkeit verbreitet, die in Wechsellagerung mit dunklen Phylliten stehen. Die grauen Dolomite sind brekziiert. Gegen das Hangende der Abfolge sind die Karbonatzwischenlagen rot gefärbt und nodular. An der Basis der Diskordanz zu den überlagernden Grezzoni werden lokal auftretende Linsen und Taschen mit wiederaufgearbeitetem Material des unter-

lagernden Paläozoikums beschrieben. Im Gegensatz zu der in dieser Arbeit vorgenommenen Abtrennung einer Einheit T, betrachten die Autoren auch diese Gesteinssuite der Einheit der Quarzite e Filladi superiori zugehörig.

Einheit P₁t, Buti-Gruppe

Die Einheit P₁t (GIGLIA, 1967) oder Buti-Gruppe (BAGNOLI et al., 1979) besteht aus unterschiedlichen lithologischen Serien, die in wechselnden Mächtigkeiten auftreten. Die Karbonate treten in Form von Linsen auf; porphyrische Schiefer und Schwarzschiefer können sich lateral verzahnen. Das Alter der Einheit ist mit Silur bestimmt.

Vom Hangenden zum Liegenden werden folgende lithologische Abfolgen unterschieden:

- Obere Quarzite und Phyllite ("Quarziti e Filladi superiori")
- Dünnbankige Dolomite und Graphitschiefer ("Dolomie scistose ad Orthoceras" und "scisti grafitici a Graptoliti")
- Porphyroide und porphyrische Schiefer ("Porfiroidi" und "scisti porfirici").

Die Karbonatgesteine bestehen aus dunkelgrauen oder schwarzen kristallinen Dolomitgesteinen, die als Linsen (bis zu 10 m Mächtigkeit) innerhalb der Einheit der Porphyroide und porphyrischen Schiefer auftreten. Sie sind assoziiert mit schwarzen Graphit- und Sulfid-reichen Phylliten. Die Schwarzphyllite selber bilden ebenfalls Linsen oder kommen auch als dünne Lagen in den Karbonatlagen vor. Die Dolomit-Einschaltungen sind fossildatiert (Fauna: Krinoidenbruchstücke, Nautiloideen, Ostrakoden und Conodonten) mit Conodonten des Ludlow (U.-O.Ludlow: VAI, 1972 und BAGNOLI & TONGIORGIO, 1979). Die Fossilien und die Nebengesteine sprechen für küstennahe, marine Sedimentationsbedingungen (BAGNOLI, et al., 1979).

Anhand der Karbonatdatierung wird die hangende Einheit der Oberen Quarzite und Phyllite in das Obersilur-Devon? (BAGNOLI et al., 1979) eingestuft. Der Kontakt zwischen dieser Einheit und den liegenden Porphyroiden und porphyrischen Schiefern (mit zwischengeschalteten silurischen Karbonatlinsen) ist nicht geklärt. Die tektonische und metamorphe Überprägung der Gesteinsserien läßt nicht entscheiden, ob laterale

Übergänge zwischen beiden Einheiten vorhanden sind, ob der Kontakt sedimentären oder tektonischen Ursprungs ist (GIGLIA, 1967). Die eigene Profilaufnahme gestattet ebenfalls keine eindeutige Klärung. Die Grenze zu den unterlagernden Serien der Porphyroide und porphyrischen Schiefern ist lokal entweder durch diese selber oder durch Schwarzschieferhorizonte markiert. Im Gebiet südlich der Linie Levigliani-Monte Cavallo beträgt die Mächtigkeit der Buti-Gruppe bis zu 200 m (GIGLIA, 1967).

Als dritte lithologische Sequenz der Buti-Gruppe tritt eine sehr charakteristische Gruppe von Porphyroiden und porphyrischen Schiefern ("Porfiroidi e scisti porfirici", BARBERI & GIGLIA, 1965; GIGLIA, 1967; BAGNOLI et al., 1979) auf. Im hier aufgenommenen Profil wird diese Abfolge durch Schwarzschieferhorizonte im Liegenden und Hangenden begrenzt. Die Gesteine werden in der Literatur als Meta-Arkosen und -Quarzarkosen, Abtragungsprodukte von sauren Vulkaniten, beschrieben (BAGNOLI et al., 1979). Von BONATTI (1938) wurden Porphyroide identifiziert. Typische Porphyroide treten stets im Liegenden der porphyrischen Schiefer auf (GIGLIA, 1967). Diese weisen Reliktformen magmatischer Minerale aus Quarz und K-Feldspat (z.T. völlig serizitisiert) in einer Matrix aus Chlorit, Serizit und Quarz auf. Die Matrix hat granoblastische Textur mit eingeregelter, schieferungsparallelen porphyrischen Einsprenglingen von Quarz und Feldspäten (BAGNOLI et al., 1979). Akzessorisch kommen Ilmenit, Leukoxen, Hämatit, Pyrit, Graphit, Zirkon, Apatit und Turmalin vor. Das Alter der Porphyroide und porphyrischen Schiefer ist anhand der Einschaltungen von fossildatierten Karbonatlinsen mit Silur bestimmt.

Einheit P, Untere Phyllit-Einheit

Das Liegende dieser Einheit bilden die Unteren Phyllite ("Filladi inferiori"). Sie bestehen aus einer Abfolge von Quarziten und Phylliten mit Einschaltungen von Quarz-Albit-Schiefern ("Filladi con lame di gneiss albitici" GIGLIA, 1967). Als Ausgangsmaterial werden Mg- und Na-reiche Grauwacken und Schiefer vorgeschlagen (GIANELLI & PUXEDDU, 1979) oder auch, zumindest teilweise, basische Vulkanite (BAGNOLI et al., 1979). Lokal treten innerhalb dieser Einheit Metavulkanite, wie die Metabasite des Valle del Giardino, in Form von Chlorit-Schiefern und karbonatreichen Phylliten auf. Sie zeigen blasto-ophitische Textur

und bestehen aus Plagioklas, Chlorit, Karbonat, Quarz, Ilmenit, Leukoxen, Sphen und Apatit; der Spurenelementgehalt deutet auf tholeiitische Zusammensetzung als within-plate Basalte (BAGNOLI et al., 1979) hin. Altersmäßig wird die Einheit der Unteren Phyllite in das Ordovizium - mittlere Silur eingestuft (BAGNOLI et al., 1979).

Massa-Einheit

Die Massa-Einheit liegt als tektonische Schuppe zwischen der Toskaniden II-Decke und dem metamorphen Autochthon der Toskaniden I. In dieser Einheit befindet sich die Hg-Lagerstätte Ripa. Die stratigraphische Zuordnung der Gesteinsabfolgen ist umstritten. Im Profil der Hg-Lagerstätte Ripa werden von BERGMANN (1969) vom Hangenden zum Liegenden die Einheiten der Grezzoni (Trias), der "Anageniti" (Verrucano) und P₁t bzw. Buti-Gruppe ausgehalten. Etwa 100 m unterhalb der Grenze zu den hangenden Verrucano-Einheit befindet sich innerhalb von Quarziten die Hg-Lagerstätte Ripa. Nach CARMIGNANI, GIGLIA & KLIGFIELD (1978) besteht die Massa-Einheit aus detritischen, kontinentalen bis flach-marinen Sedimenten der mittleren und oberen Trias mit eingeschalteten mafischen Vulkaniten. ELTER (1980) untergliedert die Massa-Einheit in eine Phyllit-Sequenz und eine Verrucano-Abfolge, in der Kalklinsen mit einer Diploporen-Fauna der Mitteltrias auftreten. Es wird die Möglichkeit diskutiert, ob die Massa-Einheit den Sockel der Toskanischen Decke, der Toskaniden II, bildet. Die stratigraphische Zuordnung der Gesteinsserien ist bezüglich des Nebengesteinsalters der Hg-Vererzung von Bedeutung. Zu diesem Problemkreis wurden keine eigenen Untersuchungen durchgeführt. Die Nebengesteine der Hg-Lagerstätte Ripa wurden geochemisch bezüglich genetischer Fragen untersucht (s. Kap. 7.3.). Die Deformationsbilder im Mikrogefüge einiger Dünnschliffe deuten auf mehrphasige Deformation hin und damit auf die Zugehörigkeit der Ripa-Quarzite zu der silurischen Buti-Gruppe. Diese Zuordnung stünde in guter Übereinstimmung mit dem Vorschlag von ELTER (1980), die Massa-Einheit als abgeschernte Schuppe der Toskaniden I zu interpretieren. Hierdurch wäre die stratigraphische Lücke zwischen der Buti-Einheit und den triassischen Grezzoni der Toskaniden I geschlossen.

5.2. Südtoskana

Als Südtoskana (it.: Toscana meridionale) wird das Gebiet zwischen Arno-Unterlauf im Norden und der Linie Monte Argentario-Bolsener See im Süden bezeichnet. Die Insel Elba auf dem Schelfbereich gehört dazu. Die Morphologie der Südtoskana ist von der jungen Bruchtektonik geprägt und zeigt, im Gegensatz zum alpinotypen Charakter der Apuaner Alpen, eine sanfte Hügellandschaft mit dazwischenliegenden langgestreckten Becken.

5.2.1. Tektonik und Stratigraphie

Jungtektonische Ereignisse

Auf die großräumig regionale Krustenentwicklung und die tektonischen Ereignisse wurde bereits im Zusammenhang mit der Untersuchung der plio- bis pleistozänen Magmatite hingewiesen. Hier sollen nun die tektonischen Phasen der Südtoskana kurz besprochen werden, da nicht nur der Magmatismus sondern auch die jungen epigenetischen Sb-Vererzungen von den tektonischen Richtungen kontrolliert werden, die im Verlauf des Tertiärs durch mehrere tektonische Phasen angelegt wurden.

Im Tertiär kommt es im Bereich der Südtoskana zu Krustendenudationen, die zu einer wiederholten Abfolge von Faltungs- und Überschiebungsphasen (Einengung) und Bruchtektonik (Dehnung) führen. Eine zeitliche Einstufung der einzelnen Phasen von NEUMANN (1979) ist in Abb.30 vorgestellt.

Die Einengung führt anfangs zu eozänem, westvergentem Deckenbau in Korsika, später zu miozänem Deckenbau, der in den Apuaner Alpen die Toskaniden II über die schwachmetamorphen Serien des Autochthons verfrachtet. Faltung und Überschiebung wandern von Westen nach Osten, belegt durch Schichtlücken im Raum von Genua im Paläozän und Umbrien im Miozän/Pliozän. Durch diese mio- und pliozäne Bruchtektonik werden die Deckeneinheiten zerstückelt. In Horstgebieten sind heute kristalline Serien des Paläozoikums aufgeschlossen, in den Grabenzonen, wie dem Era- oder Elsa-Graben, sind bis 1000 m mächtige Flyschserien der Ligurischen Einheit erhalten. Ab dem Miozän füllen sich die Toskaniden-Becken, ab Oligozän die Ligurischen Becken. Die Beckenfüllungen bestehen aus klastischen, marinen und limnischen Sedimenten. Diese posttektonischen Ablagerungen werden in der Südtoskana als Neoautochton bezeichnet.

Die posttektonischen Hebungen und Aufwölbungen stehen in Zusammenhang mit dem im Pliozän einsetzenden Magmatismus. Wie eingangs schon gezeigt, wird die Platznahme der Magmatite von tektonischen Richtungen kontrolliert.

Die Gebiete im Westen mit der Insel Elba und den der Küste vorgelagerten kleinen Inseln wie Giglio oder Montecristo sind heute weiter herausgehoben als die innertoskanischen Gebiete im Osten.

QUARTÄR		Radicofani	Neoautochthone Sedimentation
TERTIÄR	Pliozän	 Monte Capanne	Bruchtektonik II : NW-SO
	Miozän	Sarmat Torton	Einengungsphase II : Überschiebung der Liguriden
		Helvet Burdigal	Bruchtektonik I : NO-SW
	Oligozän	Aquitan	Einengungsphase I : Überschiebung der Subliguriden auf die Toskaniden, die ihrerseits verschuppen und zur Bildung der "Falda Toscana" führen. Sedimentation des Macigno .
	Eozän Paläozän		Aufstapelung der Liguriden
KREIDE JURA			Eugeosynklinale Sedimentation der Liguriden mit Ophioliten, miogeosynklinale Sedimentation der Toskaniden zwischen dem kontinentalen Sockel von Korsika und dem kontinentalen Sockel des Apennin. Ende Jura, Anfang Kreide.

Abb. 30 : Alterseinstufung der jungtektonischen Ereignisse in der Süd-toskana nach NEUMANN (1979).

Stratigraphie

Die Stratigraphie ab Beginn des Mesozoikums ist in der Südtoskana weitgehend verstanden. Im Rahmen der Fragestellung dieser Arbeit wird nicht auf Einzelheiten in der meso- und känozoischen Stratigraphie eingegangen. Eine übersichtliche Darstellung der Stratigraphie von NEUMANN (1979) ist in Abb. 31 gegeben.

Etliche Fragezeichen bestehen dagegen bezüglich der altersmäßigen Zuordnung von prätriassischen Gesteinsabfolgen im Bereich der Südtoskana. Die Aufschlüsse von Paläozoikum sind hier in nur relativ geringer Anzahl vorhanden. Paläozoische Gesteinsserien kommen in erster Linie in nur einigen wenigen Horstgebieten zu Tage, wo sie stets tektonisch intensiv beansprucht sind. Die lithologische und stratigraphische Grenzziehung ist auf Grund der widrigen Aufschlußverhältnisse im allgemeinen schwierig durchzuführen und zu verstehen. Bis heute ist es allein im Gebiet des Monticiao-Roccastrada-Rückens anhand von mehreren Fossilfindungen, das gesamte Jungpaläozoikum einigermaßen hinreichend nachzuweisen.

Jungpaläozoikum

Im Rücken von Monticiano-Roccastrada, wo rasche junge Hebungen tiefe Bacheinschnitte hervorgerufen haben, sind in Erosionsfenstern im Bereich der Talsohlen der Flüsse Rio Risanguino und Farma die bislang ältesten Fossil-datierten Gesteine der Südtoskana aufgeschlossen.

A) Unterdevon: Rio Risanguino / Boccheggiano - Gruppe

Im Tal des Rio Risanguino ist eine Gesteinsabfolge mit mehr oder weniger quarzitischen, grau-grünen Phylliten, Radiolarit- und Lyditzwischenlagen und grau-schwarzen, zum Teil silifizierten, dolomitischen Karbonatlagen angeschnitten. Anhand der identifizierten Conodonten-Fauna in diesen Karbonatlagen wird die gesamte Gesteinssuite in das Unterdevon (BAGNOLI & TONGIORGIO, 1979) eingestuft. Die Bildung der Lydite wird in einem eventuellen Zusammenhang mit dem Auftreten von Vulkanismus gesehen. In den karbonatischen Zwischenlagen der Rio Risanguino-Gesteine werden geringe %- Gehalte von Anhydrit (von Bedeutung hinsichtlich der Anhydrithorizonte innerhalb der Boccheggiano-Formation) festgestellt (COCOZZA et al., 1978). Die Namensgebung Rio Risanguino-Formation wird von

BAGNOLI & TONGIORGIO (1979) als vorläufige Bezeichnung für diese Abfolge, die bisher der Boccheggiano-Formation (COCOZZA et al., 1978) zugeordnet worden ist, vorgeschlagen, da die Autoren sich noch nicht sicher darüber sind, ob diese Alterseinstufung auf all die Gesteine zutrifft, die gegenwärtig der Boccheggiano-Formation zugeordnet werden.

B) Unter - Mittelkarbon: Farma-Gruppe

Die nächstjüngeren Fossilatierungen stammen aus dem Karbon des Farma-Tales. Die Carpineta-Einheit besteht aus einer Wechsellagerung von grauen bis schwarzen Schiefertönen, graphitreichen Lagen und Meta-Sandsteinen. Durch Fossilbestimmungen (Foraminiferen, Crinoiden, Brachiopoden, Gastropoden, Conodonten etc.) aus den zwischengeschalteten dunklen, dolomitisierten Karbonatlinsen kann eine Alterseinstufung dieser Einheit in das Unter- bis Mittelkarbon (FERRARA et al., 1977; PASINI, 1978) vorgenommen werden. Die Ablagerungen werden von COCOZZA et al. (1978) als postsudetische Molassesedimente betrachtet mit einem Ablagerungsmilieu im flachmarinen Schelfbereich (BAGNOLI et al., 1979).

Die Farma-Einheit ist jünger als die Carpineta-Gesteine bzw. korrespondiert zum Teil mit Bereichen der oberen Carpineta-Einheit. Das Alter ist ebenfalls durch Fossilbestimmungen auf Oberkarbon (COCOZZA et al., 1974; PASINI, 1978) festgelegt. Die Abfolge wird aus einer Wechsellagerung von dunkelgrauen, gradierten sand- und Siltsteinbänken und schwarzen Schiefertönen aufgebaut. Die Fossilfunde stammen aus eingeschalteten Karbonatzwischenlagen. Es sind Belastungsmarken (load- und groove-casts), Slumping-Strukturen, Kreuzschichtung und Rippelmarken zu sehen. Die Gesteine der Farma-Einheit werden als Flyschfazies der herzynischen Beckenbildung (COCOZZA et al., 1974) interpretiert.

C) Oberkarbon-Perm-Mitteltrias: Poggio al Carpino-, Monte Quoio- Einheit

Auf die karbonen Gesteine der Farma-Gruppe folgen mit einer Diskordanz die Einheiten von Poggio al Carpino und Monte Quoio.

Die Poggio al Carpino-Einheit im Liegenden ist aus einer Wechselfolge von phyllitischen Gesteinen und grau-schwarzen Metasandsteinen aufgebaut. Dazwischen schalten sich wiederholt Konglomerathorizonte ein. Kennzeichnend für die gesamte Abfolge sind dunkle Sedimente, reich an organischem Material. Die Lithologie deutet auf Sedimentation im Delta- oder marinen

Plattformbereich hin. Die Gesteinsabfolge der Poggio al Carpino-Einheit wird altersmäßig in das Oberkarbon-Unterperm (BAGNOLI & TONGIORGIO, 1979) gestellt. Fossilfunde sind bislang nicht bekannt. Die Alterseinstufung wird mittels petrographischer Ähnlichkeit und stratigraphischer Position mit den Iano-Schiefern und der Rio Marino-Einheit (Elba) verglichen.

Über der Poggio al Carpino-Einheit folgt im Hangenden die Verrucano-Gruppe mit der Monte Quoio-Einheit. Charakteristisch sind hier mächtigere Konglomeratbänke mit weißen und besonders rosa-farbenen Quarzgeröll-Komponenten in quarzitischer Matrix. Dazwischen liegen mehr oder weniger feinklastische Sedimente mit red-beds (mehr oder weniger quarzitische, violett gefärbte Phyllite). Es sind kontinentale Sedimente, die sich unter semi-ariden Bedingungen gebildet haben (BAGNOLI & TONGIORGIO, 1979). Von COCOZZA et al. (1975) werden dieser Einheit mitteltriassisches Alter (Anis, Ladin) entsprechend dem unteren Teil der Verrucano-Gruppe zugeordnet. Nach Untersuchungen von ENGELBRECHT (1985) ist in der Poggio al Carpino-Einheit Oberkarbon-U./M. Perm (fossilbestimmt) und Skyth/Anis (fazieller Vergleich) vorhanden (Profil an der Typlokalität: Monte Quoio).

In diese Altersgruppe Oberkarbon-Unterperm werden die Monte Argentario-Sandsteine, die ganz im Süden auf der Halbinsel Monte Argentario auftreten, eingestuft (AZZARO et al., 1976). Die Abfolge besteht aus grauen oder schwarzen Metasandsteinen und Schwarzschiefern. Lokal sind Konglomerathorizonte vorhanden. Fossilfunde sind nicht bekannt. Die überlagernden konglomeratischen Abfolgen werden dem Unterperm bis Trias zugeordnet.

Ähnliche Gesteinsabfolgen befinden sich im Gebiet von Capalbio-Monti Romani, wo triassischer Verrucano direkt auf den Monte Argentario-Sandsteinen aufliegt (COCOZZA et al., 1974; BAGNOLI et al., 1979). In dieser Region liegen zahlreiche Sb-Mineralisationen und die Sb-Lagerstätten von Tafone und Montauto.

In dem Übersichtsschema zur Einteilung der Toskanischen Einheiten nach Alter, Gesteinstyp und Zugehörigkeit in Übergruppen ist mit * angegeben, welche Gesteinsabfolgen in dieser Arbeit als potentielle Sb-Muttergesteine untersucht werden (Abb. 32, nächste Seite).

	SUPERGRUPPE 1 PERMO / KARBON	GESTEINE	ALTER	LOKALITÄT
syn- und/oder post-saalisches	1. <u>Asciano group</u> U. Perm - M. Trias	Rote Sandsteine Rote Porphyre Porphy. Metapelite Asciano Brekzie	O. Perm U. Perm - M. Trias O. Karbon - U. - M. Trias U. Perm - M. Trias	Larderello/B. Pisan. B., A. A. Iano Pisan. B., Larder. / B.
prä-saalisches, aber post- asturisch	2. <u>S. Lorenzo gr.</u> O. Karbon - U. Perm	Sandst. Schief. Kongl. Iano Sandst. Schief. Rio Marino Format. Cetine Schief. Kongl. Spiriferiden Schief.	O. Karbon - U. Perm O. Karbon (Stephan) O. Karbon - U. Perm ? O. Karbon - U. Perm O. Karbon	Pisaner Berge Iano Insel Elba Monticiano S. Antonio / Cas. d. Pari
prä-syn-astu- risches aber postsudetisch	3. <u>Farma group</u> U. Karbon - M. Karb.	Farma Formation Carpineta Formation	M. Karbon U. - M. Karbon	Farma Tal/Monticiano Farma Tal/Monticiano
prä-sudetisch	SUPERGRUPPE 2 KRISTALLIN			
	* 1. <u>Buti group</u> Silur-Devon	Buti Fill. Quarz. Rio Risanguino Quarz. Fill. superiori Dolomie scist. ad Orth. Scisti porfir. a Grapt.	? U. Devon O. Silur - U. Devon O. Silur Silur	Pisaner Berge Monticiano Berge Apuaner Alpen Apuaner Alpen Apuaner Alpen
	* 2. <u>Filladi inf.</u>	Quarz. Phyll., Metabas.	Ordov. - M. Silur	Ap. A., Val Giardino
	* 3. <u>Boccheggiano</u>	Phyllite u. Quarzite Anhydrite	?	Südtoskana
	* 4. <u>Micaschist gr.</u>	Calamita Gneise	?	Insel Elba
	5. <u>Gneise</u>	2-Glimmer-Gneise	?	Sasso 22 / Bohrung

Abb. 32 : Stratigraphische Untergliederung verschiedener permokarboner und kristalliner Gesteinsserien in der Toskana nach BAGNOLI et al. (1979). *: in dieser Arbeit untersuchte Serien.

5.2.2. Korrelation der Bohrkernprofile

Aus dem Gebiet von Niccioleta, Boccheggiano und Fenice Capanne wurden 9 Bohrkern bearbeitet. Hierbei ging es darum, die Gesteinsabfolge der Boccheggiano-Formation zu erfassen, die Gesteine geochemisch zu beschreiben, um sie mit paläozoischen Gesteinsserien aus den Apuaner Alpen und der Halbinsel Calamita zu vergleichen, dessen Alterseinstufung zum Teil gesichert ist. Der zweite und wichtigere Untersuchungspunkt ist festzustellen ob diese kristallinen Gesteine möglicherweise primäre Sb-Gehalte besitzen und damit als Muttergesteine der jungen, epigenetischen Sb-Mineralisationen der Südtoskana zu diskutieren sind. Zu diesen Bohrkernen wurden zwei weitere aus der Region von Castel di Pietra (Mischsulfidvererzungen) und von Poggio Vaccaro (im Gebiet zahlreicher Sb-Anomalien) geochemisch beprobt. Bedauerlicherweise ist die Aufschlußbohrung Poggio Vaccaro lediglich im Bereich des Calcare cavernoso mit einzelnen Kernstücken konserviert und konnte so nur in diesem für die Fragestellung dieser Arbeit unwesentlichen Bereich untersucht werden.

Die neun Bohrkern aus dem Gebiet von Niccioleta, Boccheggiano und Fenice Capanne bilden die Eckpunkte eines ca. 75 km² großen Gebietes innerhalb der Colline metallifere. Diese Hügelkette ist ein altes Bergbaugebiet mit zahlreichen Pyrit- und Mischsulfidvererzungen. Zur Geologie dieses Gebietes mit Verzeichnis der alten Bergbaue und Lokalität der Bohrkernpunkte siehe Abb.33.

Korrelation der Bohrkernprofile

Die Lithologie der Boccheggiano-Formation ist in allen Bohrkernen gut miteinander vergleichbar. Die Grenzen zwischen unterschiedlichen Gesteinstypen, wie zum Beispiel Phyllite zu Anhydrit, oder Boccheggiano-Serien zu überlagerndem Calcare cavernoso, kann nicht beschrieben werden, da die Bohrkern nicht kontinuierlich in ihrer Gesamtheit konserviert sind, sondern in Form von zahlreichen, aber einzelnen Kernproben vorliegen.

Im Wesentlichen sind durch die Bohrkern drei unterschiedliche Gesteinsformationen, abgesehen von Detritus und dem Castel di Pietra-Pluton in Kern 9, erschlossen: der Ligurische Flysch im Hangenden, die Burano-Einheit mit Calcare cavernoso im Hangenden und zum Teil Dolomitabfolgen

LEGENDE :

cln = Ligurische Decken, und darauf abgesetzte „neautochthone“ Sedimente (vom Miozän aufwärts).

sa = Kreide und Oligozän, Mergel und Sandsteine („Scisti policromi“ und „Macigno“).

cms = Lias und Jura, Kalksteine, auch Radiolarite.

cv = Norikum und Rhät, Rauhwarcken („Calcare cavernoso“), auch Rhätische-Schichten.

fi = Obere Trias (oder vielleicht Karbon-Perm?), Quarz-Phyllite, bei Gavornano auch kontaktmetamorph.

gm = Granit (Quarzmonzonit) von Gavornano.

f = Wichtige Verwerfungen.

Alte Bergwerke: I, Montieri — II, Gerfalco und Poggio Mutti — III, Poggio Dolago und Monte S. Croce — IV, Bruscoline — V, Molinpresso und Podere Muccia — VI, Podere Allini — VII, Poggio Ventura und Podere del Santo — VIII, Monte Gai und Stregalo — IX, Le Rochette.

Vor kurzem aufgelassene Abbau: A, Poggio al Montone-Castellaccia — B, Monticcioli — C, Castel di Pietra.

Bezeichnung der Bohrkerne :

NICCIOLETA

Kern 1

Kern 5

Kern 11

BOCCHEGGIANO

Kern 2

Kern 4

Kern 8

FENICE CAPANNE

Kern 3

Kern 6

Kern 7

C.d.PIETRA

Kern 9

(Bohrkernbezeichnung der Fa. RIM.IN mit alter und neuer Nummerierung s. Kap. Probenahme)

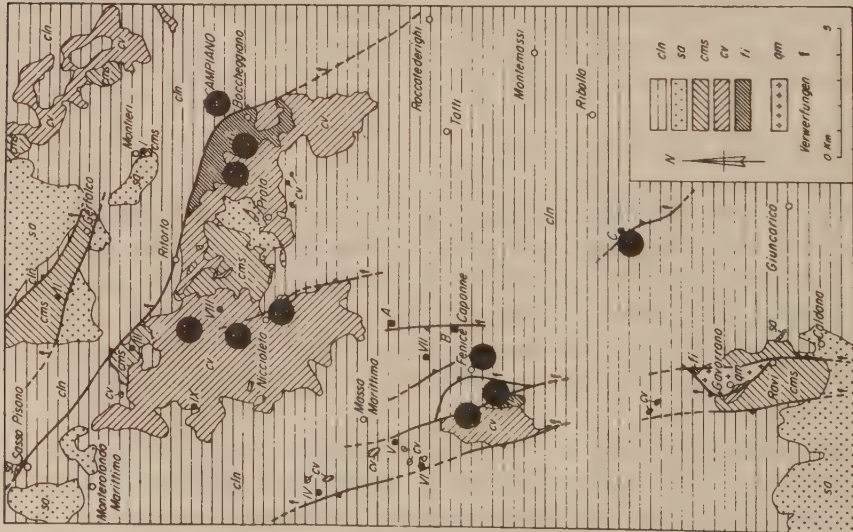


Abb. 33 : Geologisch-lagerstättenkundliche Skizze der Gegend von Massa Marittima von BESSAU (1974) mit Bohrpunkten der untersuchten Kerne.

im Liegenden und die Boccheggiano-Formation. Minimale und maximale Mächtigkeiten der Einheiten gibt Tab.18 wieder.

Mächtigkeit (m)	Min	Max
Detritus	0	35
Flyschserien	0	571
Burano-Einheit	0	319
Calcare cavernoso	0	277
Dolomit	0	91
Boccheggiano-F.	207	649

Tab.18: Minimale (Min) und maximale (Max) Mächtigkeiten der Serien, die in den Bohrkernen der Gebiete von Niccioleta, Boccheggiano und Fenice Capanne aufgeschlossen sind.

Die Korrelation der Bohrkernprofile untereinander ist mit Hilfe von eindeutigen Gesteinsgrenzen vorzunehmen. Dies sind die Hangend- und Liegendgrenzen der Flyschabfolge, der Burano-Einheit und der Hangendgrenze der Boccheggiano-Formation.

Die Boccheggiano-Formation ist in vier Sequenzen zu untergliedern:

1. Obere Phyllite (Grün-Phyllite)
2. Evaporit-Horizont I
3. Untere Phyllite (Grau-Phyllite)
4. Evaporit-Horizont II

Allgemein treten über die gesamte Bohrkernmächtigkeit, vom Liegenden bis in die obersten Bereiche, zahlreiche Kluftbildungen auf, die teilweise vererzt sind. Die starke tektonische Überprägung ist bis in den mikroskopischen Bereich verfolgbar. Darüber hinaus macht sich in allen untersuchten Kernen der starke Einfluß metasomatischer Überprägung bemerkbar. Dieser hat in den phyllitischen bis quarzitischen Gesteinen der Boccheggiano-Formation bereichsweise zur Bildung von Hornfelsen geführt. Besonders stark betroffen sind die Grenzbereiche zwischen Evaporit-Horizonten und dem Nebengestein. In diesen Positionen treten häufig Pyritvererzungen auf.

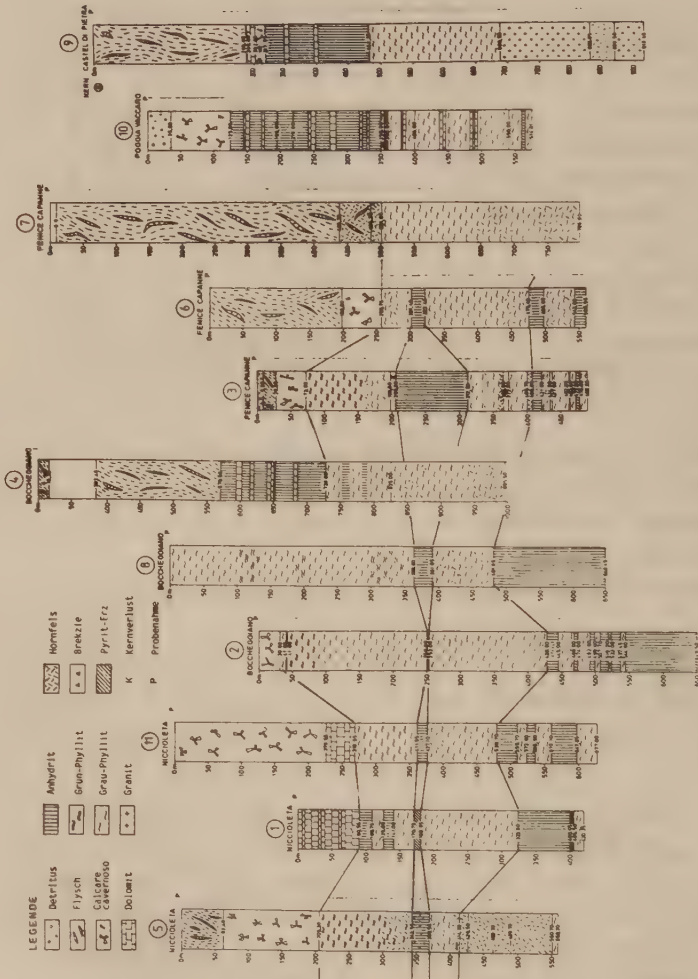


Abb. 34 : Korrelation von Bohrkern-Profilen aus der Südtoskana. Von links nach rechts: Niccolina, Boccheggiano, Fenice Capanne, Poggio Vaccaro, Castel di Pietra. Aufgeschlossenen sind vom Hangenden zum Liegenden: Liguriden-Einheit, Toskaniden I, Boccheggiano-Formation.

5.2.3. Zur Boccheggiano-Formation

Die Gesteinsabfolge der Boccheggiano-Formation in den Bohrkernen ist anhand von Evaporit-Horizonten zu untergliedern. Eine Obere Phyllitabfolge ist durch einen geringmächtigen Evaporit-Horizont I von den Unteren Phylliten getrennt.

1. Obere Phyllite (Grün-Phyllite)

Diese Phylliteinheit wird im Hangenden von der Untergrenze der Burano-Einheit, im Liegenden durch einen geringmächtigen, bis 30 m mächtigen Evaporit-Horizont I begrenzt.

Charakteristisch für diese Phyllite ist die hellgrüne Färbung der Gesteine. Diese Grün-Phyllite sind über die gesamte Mächtigkeit dieser Abfolge zwischen Burano- und Evaporit-Einheit verbreitet, oder sie bilden bereichsweise, überwiegend dann die hangenden Partien der Abfolge. Es sind feinkörnige Gesteine mit einem regelmäßigen Parallelgefüge aus einer Wechselfolge von hellen, quarz-betonten und hellgrünen, glimmerreichen Lagen. In feinen, s-parallelen Lagen ist Hämatit und Limonit angereichert. Die Hämatit- und Limonit-reichen dünnen Zwischenlagen sind nicht regelmäßig über den gesamten Grün-Phyllit-Bereich verbreitet, sondern treten mit unterschiedlicher Häufigkeit bereichsweise auf. Die grüne Färbung der Gesteine und das Auftreten von Fe-Oxid-reichen Lagen ist das charakteristische Merkmal dieser Abfolge. In den Bohrkernen, wo die Grün-Phyllite nur bereichsweise vertreten sind, wird die Gesteinsabfolge aus grauen bis dunkelgrauen und schwarzen, graphitreichen phyllitischen Serien aufgebaut. In zwei Bohrkernen aus dem Gebiet von Boccheggiano ist innerhalb dieser Oberen Phyllit-Gruppe ein Metakonglomerathorizont mit weißen, zwischen 0.3 bis 1 cm Ø großen Quarz-Geröllkomponenten in schwarzer, graphitreicher phyllitischer Matrix zwischengeschaltet.

Die auffallende Grünfärbung der Gesteine war Anlaß diese geochemisch bezüglich einer eventuellen Abstammung aus vulkanische Material zu untersuchen (siehe nächstes Kapitel).

2. Untere Phyllite (Grau-Phyllite)

Die Untere Phyllit-Gruppe wird durch den Evaporit-Horizont I im Hangenden und einer mächtigen Evaporit-Abfolge II im Liegenden begrenzt. In keinem der Bohrkern wurde mit Sicherheit diese mächtige Evaporit-Abfolge

ge in ihrer gesamten Mächtigkeit durchteuft. Damit ist nicht ersichtlich welche Gesteine auf die Evaporit-Serie im Liegenden folgen, oder wie mächtig die Boccheggiano-Formation tatsächlich in diesem Bereich der Bohrkern ist.

Innerhalb der Unteren Phyllite, oder in dieser Arbeit auch Grau-Phyllite genannt, sind keine Phyllite vom charakteristischen Typ der Grün-Phyllite aus der hangenden Phyllitzone vorhanden. Die Gesteinsabfolge ist relativ monoton und besteht aus Phylliten mit wechselndem Gehalt an Quarz. Die Farbe variiert je nach Quarzanteil von grau bis dunkelgrau. Weniger stark sind hier graphitreiche, schwarze Phyllite verbreitet. Hämatitreiche Zwischenlagen wie in den hangenden Grün-Phylliten fehlen gänzlich.

Mehr als die Oberen Phyllite sind diese Unteren Phyllite von zahlreichen und sehr verbreiteten Hornfelsbildungen betroffen. Dieses vermehrte Auftreten von Hornfelsbereichen ist durch das tiefere Niveau der Unteren Phyllite bedingt. Dies erschwert die Interpretation der geochemischen Daten beträchtlich, da zu den Hornfelsmineralisationen in unterschiedlich hohem Grad noch zusätzlich Kluftmineralisationen treten, die beide zu Veränderungen des ursprünglichen Gesteinschemismus führen.

Modalanalysen von Boccheggiano-Phylliten zeigen die Variation im Hauptmineralbestand. Für die Mittelwertbildung standen 16 Analysen von Gesteinen der Typlokalität Boccheggiano zur Verfügung. Hiernach ist die Zusammensetzung der Boccheggiano-Phyllite (STACHOWIAK, 1983):

Modalbestand

Boccheggiano-Phyllite von der Typlokalität Boccheggiano:

	$\bar{x}$	Min	Max
Quarz	44 %	30.4 - 66.2	
Hellglimmer	37 %	14.0 - 48.2	
Chlorit	9 %	1.6 - 17.0	
Opak-Erz	7 %	2.2	15.1
Akzessorien	3 %	1.4 - 4.6	

Akzessorien: Epidot, Apatit, Turmalin, Zirkon, Kalzit, Chloritoid, Hämatit, Ilmenit, Rutil, Titanit, Graphit.

$\bar{x}$ = Durchschnittswert, Min = minimaler, Max = maximaler Anteil in %.

Folgende Mineralparagenese treten in den Boccheggiano-Phylliten (FRANCESCHELLI, 1978) auf:

1. qz + mu + chl + pg + ctd + grh + acc.
2. qz + mu + chl + pg + ab + grh + acc.
3. qz + mu + chl + pg + ca + grh + acc.
4. qz + mu + chl + ab + grh + acc.

Der Metamorphosegrad der Phyllite entspricht den Bedingungen einer low-grade Metamorphose (nach WINKLER, 1968) bei geringem Druck und Temperaturen von rund 400 ° C. Dafür sprechen u.a. niedrige Gehalte an Celadonit ($b_0 = 9.003 \text{ \AA}$) und Paragonit ($d_{002} = 9.971 \text{ \AA}$) der Muskowite, das Fehlen von Tonmineralen und der Kristallisationsindex der K-Hellglimmer von kleiner 4 (FRANCESCHELLI, 1978). Eine 2-phasige tektonische Überprägung der Phyllite wird anhand einer jüngeren und einer älteren Schieferung angezeigt. Die Alterseinstufung der Schieferungen ist ungewiß; je nach Alterseinstufung der Boccheggiano-Formation ist diese der alpidischen oder herzynischen Phase bzw. Phasen zuzuordnen.

GIANELLI & PUXEDDU (1978) korrelieren im Rahmen von Untersuchungen zum Alter und zur Genese von Sulfidvererzungen innerhalb der Boccheggiano-Formation verschiedene Bohrkerne aus den Gebieten von Niccioleta, Boccheggiano und Fenice Capanne. Die Autoren beschreiben eine Wechselagerung von Gesteinen der Buti-Gruppe und Gesteinen der Boccheggiano-Gruppe innerhalb der Bohrkern-Suite. Im allgemeinen bildet hier die Buti-Gruppe die Einheit im Hangenden, soll aber durch tektonische Verschuppung in Form von Keilen den Serien der Boccheggiano-Gruppe zwischengelagert sein. Hierdurch wird lokal eine Wechselfolge der beiden Einheiten, die stratigraphisch unterschiedlich eingestuft werden, hervorgerufen. In den Gesteinen der hangenden Partie, der Buti-Gruppe angehörig, werden ebenfalls Fe-Anreicherungen beschrieben.

Die eigenen Untersuchungen können diese Interpretation nicht bestätigen. Die aufgenommenen Bohrkernprofile dieser Arbeit ergeben keine Hinweise auf tektonische Wiederholung von lithologisch unterschiedlichen Serien.

3. Evaporit-Horizonte

Die Zusammensetzung der Evaporite besteht aus Anhydrit, Dolomit und Kalzit. Der überwiegende Bestandteil ist Anhydrit. Das Liegende der Evaporit-Lagen bildet häufig unterschiedlich mächtige Dolomitbereiche, die zum Hangenden in Anhydrit übergehen. Innerhalb der Evaporit-Horizonte sind Einschaltungen von klastischem Material in dünnen Lagen unregelmäßig vorhanden. Die Evaporite sind mitunter gebändert, es treten Brekzienbildung und Gekröseschichtung auf. Die Evaporite werden in dieser Arbeit nicht weitergehend petrographisch untersucht.

Von Bedeutung sind in dieser Arbeit die Evaporit-Horizonte vorwiegend bezüglich der Unterteilung der Boccheggiano-Phyllite. Der Evaporit-Horizont I trennt die Grün-Phyllite von den Grau-Phylliten und ist von relativ gleichmäßiger Mächtigkeit. So ist dieser in den Kernen von Niccioleta zwischen 10 und 26 m, in den Boccheggiano-Kernen zwischen 1 und 28 m und in den Bohrkernen aus dem Gebiet von Fenice Capanne einmal 21 m und dann auch 100 m einmal mächtig. Innerhalb der Boccheggiano-Formation kann damit der Evaporit-Horizont I als ein wichtiger Leithorizont gelten.

Der Beginn des Evaporit-Horizontes II ist durch eine Wechselfolge von geringer mächtiger Lagen von Phyllit und Evaporit angezeigt. Die mächtigste Abfolge des Horizontes II ist durch die Bohrung Boccheggiano in Bohrkern 8 mit 165 m Mächtigkeit erschlossen.

Schwefel-Isotopenuntersuchungen an Evaporiten aus der Boccheggiano-Formation in den Gebieten von Fenice Capanne, Boccheggiano und Niccioleta haben folgende durchschnittliche $\delta^{34}\text{S}$ - Daten erbracht (WAGNER, 1980):

	$\delta^{34}\text{S}$	n
Fenice Capanne		
Le Bruscoline	14.8	6
Poggio Villori	14.7	10
Altini	15.2	5
Boccheggiano	17.0	17
Montieri	17.0	17
Campiano	16.9	27
Niccioleta	15.0	13

Tab.19: Durchschnittliche $\delta^{34}\text{S}$ -Daten von Evaporitsulfaten der Boccheggiano-Formation von WAGNER (1980). n = Anzahl der Messungen.

Der Durchschnittswert aller 78 Messungen beträgt 15.6 . Dieser Wert der Anhydrite deutet nach Nielsen (1979) auf ein vermutbares Alter der Evaporite von Untertrias oder Oberkarbon, höchstens aber für Mitteldevon. Da die S-Isotopenverteilung für Evaporitsulfate jedoch nur dann mit hinreichender Genauigkeit datiert werden kann, wenn die Ablagerung in voll marinem Milieu stattgefunden hat, kann im Fall der südtoskanischen Evaporite keine sichere Alterseinstufung vorgenommen werden. Die südtoskanischen Evaporite sind sehr wahrscheinlich in Eindunstungsbecken entstanden, wo die Zufuhr von leichtem Schwefel durch kontinentale Verwitterungslösungen den $\delta^{34}\text{S}$ -Wert verändert haben kann.

Zum Alter der Boccheggiano-Formation

Die Alterseinstufung der Boccheggiano-Formation steht seit langer Zeit in der Diskussion. Zum einen fehlen absolute Altersbestimmungen und Fossilfunde, zum anderen sind lithologische Vergleiche schwierig, da die Boccheggiano-Formation in nur begrenzten Vorkommen (Bergbauggebiet von Niccioleta, Boccheggiano und Fenice Capanne; Travale-Anqua in Bohrungen aus dem Geothermalgebiet) aufgeschlossen ist.

Nachdem anfangs die Boccheggiano-Formation in das Ordovizium-Silur (BAGNOLI et al., 1978) eingestuft worden ist, wird heute eher jungpaläozoisches Alter (BAGNOLI et al., 1979) angenommen. Es werden lithologische Ähnlichkeiten mit der Fossil-datierten Rio Risanguino-Formation (Unterdevon) angeführt. Nach Ansicht der Autoren ist ein vergleichbares Alter für die Rio Risanguino- und Boccheggiano-Formationen ohne große zeitliche Altersdifferenz beider anzunehmen - allerdings sind leicht fazielle Unterschiede vorhanden. Paläomagnetische Untersuchungen von MOREL & IRVING (1978) deuten darauf hin, daß die ehemalige Position der Südtoskana im Zeitraum Silur-Unterdevon mit der flachmarinen, evaporitischen Fazies der Boccheggiano-Sedimentation in Einklang zu bringen ist. BAGNOLI et al. (1979) halten heute ein Alter von Silur bis Unterdevon für wahrscheinlich; demnach wäre es möglich, daß die Boccheggiano-Formation Bestandteil der oberen, silurischen Apuaner Abfolge ist.

Nach den Untersuchungen dieser Arbeit ist die Boccheggiano-Formation maximal devonen Alters. Hierfür spricht die Lithologie im Vergleich zu anderen silurischen Gebieten und die Hinweise, die aus den nachfolgenden, vergleichenden geochemischen Untersuchungen gewonnen werden können.

5.3. Insel Elba: Calamita-Schiefer

Als dritte Kristallinabfolge der Toskana werden die Calamita-Schiefer der Insel Elba untersucht.

Diese liegen im Ostteil der Insel Elba, der größten Insel auf dem toskanischen Schelfbereich zwischen Korsika und dem Festland. Neben den Calamita-Schiefern wurden im West- und Mittelteil der Insel die magmatischen Gesteine der Westelba-Porphyre, des Monte Capanne-Granodiorit-Stockes und die Mittelalba-Porphyre bearbeitet (Kap.3). Der Monte Capanne-Pluton im Westen der Insel ist mit rund 7 Ma der älteste Intrusiv-Komplex der jungen südtoskanischen Magmenentwicklung. Das Alter der Calamita-Schiefer im Osten ist nicht mit Sicherheit bestimmt. Diese bilden den kristallinen Sockel der Insel, auf den jüngere tektonische Einheiten diskordant aufgeschoben sind. Ohne Zweifel sind die Calamita-Schiefer die ältesten Gesteine der Insel Elba, wenn nicht gar der Süd-toskana überhaupt. Damit kommt der geochemischen Untersuchung auf ihren möglichen Sb-Gehalt hin eine wichtige Bedeutung zu.

Zur Tektonik

Im Westteil der Insel sind die Gesteine in der Umrahmung des Monte Capanne-Stocks am Kontakt steil aufgebogen. Die tektonischen Einheiten



Abb.35: Achsenkarte der Insel Elba von BODECHTEL (1964). Monte Capanne in Kastensignatur, punktiert der Porto Azzuro Granit im 0; tektonische Einheiten 1-6.

im Mittel- und Ostteil der Insel sind von intensivem Falten- und Schuppenbau geprägt und streichen in N-S-Richtung (Abb.35). Durch diesen komplexen tektonischen Baustil kommt es zur mehrmaligen Wiederholung derselben stratigraphischen Einheiten. Die Schollen selber fallen nach Westen ein, sind ostvergent gefaltet und an den Stirnseiten verschuppt. Unter Bildung von Mylonitzonen sind diese dem kristallinen Sockel aufgeschoben. Die Faltenachsen der tektonischen Einheiten 2-6 (Abb.35) streichen überwiegend in apenninischer NNW-SSO-Richtung (bis N-S) und tauchen entsprechend der Neigung des kristallinen Sockels mit 15° nach Norden ab. Die Calamita-Schiefer der tektonischen Einheit 1 zeigen einen hiervon abweichenden tektonischen Baustil. Der tektonische Baustil der Insel Elba weist allgemein die tektonischen Merkmale auf wie sie für die gesamte Südtoskana kennzeichnend sind. Die Position der kleineren Inseln auf dem Schelfbereich werden ebenfalls von der vorherrschenden NNW-SSO-Richtung kontrolliert.

Calamita-Schiefer

Der kristalline Sockel der Insel Elba wird aus den Calamita-Schiefen aufgebaut. Für diese Gesteine wurde früher meist der Name "Calamita-Gneise" in der Literatur gewählt. Nach WALDECK (1977) besteht allerdings der überwiegende Teil des Calamita-Gneis-Komplexes aus Quarz-Muskowit-Biotit-Schiefen. In der neueren italienischen Literatur werden die sogenannten Calamita-Gneise in die Gruppe 4 : "Micaschist group" (BAGNOLI et al., 1979) gestellt.

BODECHTEL (1964) beschreibt die Zusammensetzung des kristallinen Sockels vom Hangenden zum Liegenden folgendermaßen:

- Phyllite ("schistes lustrés"; "scisti lucenti") mit Einschaltungen von Amphibolit und Marmor, bis 250 m mächtig
- Marmor, bis zu 50 m mächtig
- Glimmerschiefer (Calamita-Einheit, Ortano-Einheit, Valdena), bis 100 m mächtig; die Gesteinsabfolge der Ortano-Einheit wird vom Hangenden zum Liegenden aufgebaut aus (nach PERRIN, 1974 und WALDECK, 1977):
 1. Quarziten
 2. Porphyroiden
 3. Glimmerschiefer mit wechselndem Graphit-Gehalt
- Calamita-Gneise mit Amphibolit- und Porphyroid-Einschaltungen.

Die Calamita-Gneise sind als diaphthoritische Plagioklas-, Hornblende- und Muskowitgneise beschrieben, die aus einer Wechsellagerung von hellen und dunklen Lagen bestehen (BODECHTEL, 1964):

- helle Lagen: Plagioklas (Oligoklas), Muskowit (Paragonit-Anteil: 5-8 Mol %), häufig serizitisiert;
- dunklen Lagen: biotitreich, teilweise in Chlorit umgewandelt.

Die Akzessorien sind (WALDECK, 1977): Andalusit, Turmalin, Zirkon, Apatit, Titanit, Magnetit und Pyrit.

Bei BARBERI et al. (1967) werden die Calamita-Schiefer in drei stratigraphische Serien untergliedert:

- Muskowit-Biotit-Andalusit-Schiefer: Hauptglimmermineral ist Muskowit, der Gehalt an Biotit schwankt, Phänoblasten von Chlorit, Oligoklas (An_{11-14}) und Andalusit; in den oberen Partien sind graphitreiche Schiefer zwischengeschaltet.
- Muskowit-Biotit-Schiefer: Metablastese von Plagioklas (Oligoklas-Porphroblasten sind reichlich vorhanden); Muskowit (Paragonit 6-7 %), Biotit, sekundärer Chlorit, selten Andalusit; Akzessorien: Apatit, Zirkon, Sphen, Turmalin (vermutlich stellen diese Gesteine die Porphyroide dar).
- Biotit-Muskowit-Andalusit-Schiefer: mit Amphibolit-Einschaltungen in den liegenden Bereichen.

Die Calamita-Schiefer sind polymetamorph, intensiv deformiert und thermometamorph von dem in geringer Tiefe unterlagernden Porto Azzoro-Granit (oder Ostelba-Granit) überprägt. Dieser Granit wurde in Tiefen von 20 - 30 m, in 150 m Tiefe bei Ortano und in 179 m Tiefe bei Terra Nera durch Bohrungen angetroffen. Zahlreiche saure Gänge, die genetisch dem unterlagernden Pluton zugeordnet werden müssen, durchtränken den kristallinen Sockel. Radiometrische Altersbestimmungen datieren die Intrusion des Porto Azzuro-Quarzmonzonits mit 5.9 - 5.1 Ma und weisen auf die kontaktmetamorphe und hydrothermale Überprägung der Calamita Gneise (K/Ar-Alter von Calamita-Schiefern und 3 Aplitgängen: 5.2 - 6.1 Ma) hin (SAUPE et al., 1982).

Zum Alter der Calamita-Schiefer

Die Alterseinstufung der Calamita-Schiefer wird seit geraumer Zeit diskutiert.

LOTTI (1886) bezeichnet die Calamita-Gneise als präsilurisch.

TREVISAN (1951) rechnet dem tektonischen Komplex I mit den Calamita-Schiefern ein Alter von Karbon zu.

Nach BODECHTEL (1964) besitzen die Calamita-Schiefer, auf Grund ihres unterschiedlichen Deformationsstils gegenüber datierten oberkarbonen Gesteinen und auf Grund der faziellen Unterschiede (u.a. Porphyroid-Einschaltungen) gegenüber anderen Metasediment-Einheiten der Insel Elba ein Alter von prä-Karbon bis maximal prä-Oberkarbon.

PERRIN (1974) parallelisiert die Ortano- und Calamita-Einheit wegen ihrer Porphyroid-Vorkommen mit dem Karbon von Iano und mit der Apuaner Abfolge, die zu der Zeit noch als Permokarbon angesehen wurde.

In Anlehnung an BARBERI et al. (1969) stuft WALDECK (1977) die Calamita-Schiefer in das Karbon, die Ortano-Einheit an die Wende Perm/Trias ein.

BAGNOLI et al. (1979) ordnen den südtoskanischen Glimmerschiefern (Calamita-Schiefer und Glimmerschiefer aus einer Tiefbohrung von Anqua, hier ebenfalls mit Marmor-Einschaltungen) noch kein bestimmtes Alter zu.

In BAGNOLI & TONGIORGIO (1981) werden die Porphyroide der Ortano- und Calamita-Einheit der Insel Elba analog der oberen Apuaner Abfolge in das Ordovizium-Silur gestellt.

In dieser Arbeit sind die Calamita-Schiefer in einem geochemischen Profil aus dem Westen der Halbinsel von Calamita bearbeitet. Der Gesteinskomplex als Ganzes wurde nicht näher betrachtet. Abgesehen von der Durchsicht einiger Dünnschliffe wurde in Anbetracht der Themenstellung keine weitergehende petrographische Bearbeitung durchgeführt.

Die lithologische Beschreibung der verschiedenen Einheiten von Calamita und Ortano und der Deformationsstil beider Serien legen eine stratigraphische Zuordnung parallel der Apuaner Abfolge sehr nahe. Damit sind die Calamita-Schiefer sehr wahrscheinlich älter als die Boccheggiano-Formation und werden damit auch interessant für die geochemische Bestandaufnahme, speziell ihrer möglicherweise vorhandenen Sb-Führung.

5.4. Sardinien

Im Südosten der Insel Sardinien, im Bezirk von Sarrabus-Gerrei, liegt die Sb-Lagerstätte von Villasalto. Dieses Erzvorkommen ist für die Fragestellung nach der Sb-Herkunft der epigenetischen, jungen Sb-Mineralisationen der Südtoskana von mehrfacher Bedeutung. Zum einen liegen hier synsedimentäre Sb-Vererzungen in silurischen Schwarzschiefern vor, zum anderen lassen sich die altpaläozoischen Nebengesteine der Vererzung von der lithologischen Entwicklung her sehr gut mit der Abfolge der Apuaner Abfolge vergleichen. Aufgrund der guten Aufschlußverhältnisse ist die geologische Geschichte von Sardinien ab dem Kambrium bekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit soll an dieser Stelle ergänzend zu den Gebieten der Nord- und Südtoskana lediglich ein kurzer Überblick zur Geologie, den tektonischen und magmatischen Ereignissen und der Stratigraphie Sardiniens gegeben werden.

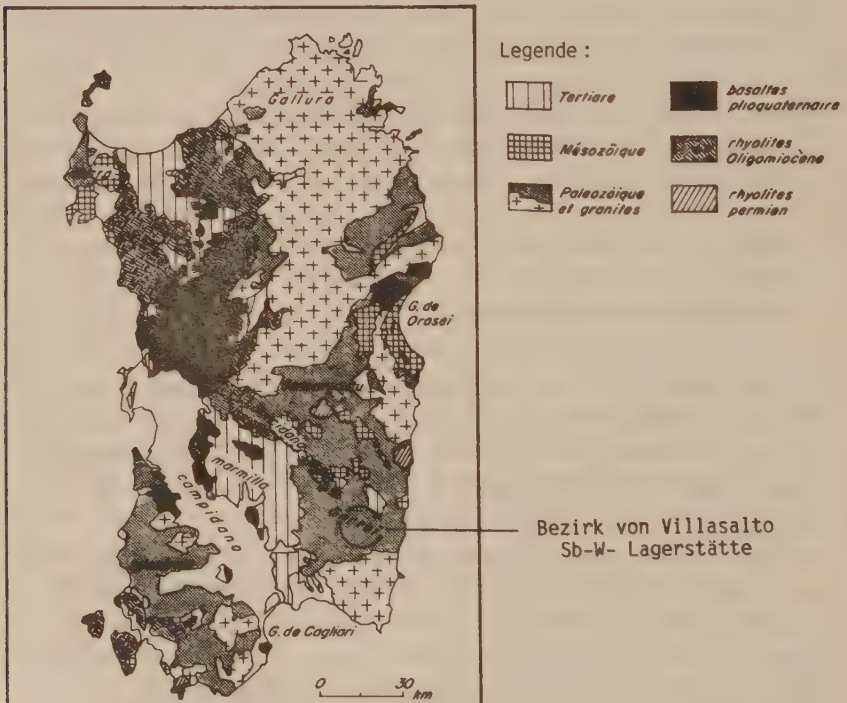


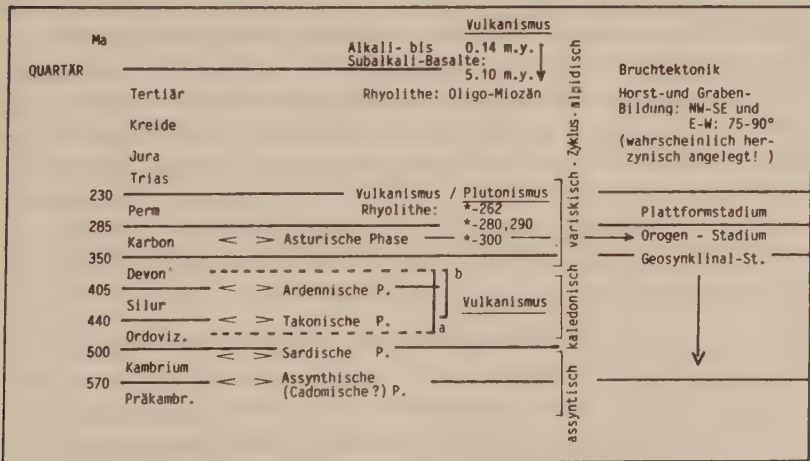
Abb.36: Geologische Übersicht der Insel Sardinien aus CARMIGNANI et al. (1980).

Zur Tektonik

Der Bezirk von Sarrabus-Gerre mit der Sb-Lagerstätte Villasalto wird von paläozoischen Gesteinsserien aufgebaut. Diese wurden während der variskischen Orogenese metamorph überprägt und zu O-W-streichenden Großstrukturen der Sarrabus-Mulde im Süden, des San Vito-Sattels und der Gerrei-Mulde im Norden aufgefaltet. Spätvariskische Intrusionen mit saurem und basischem Gangfolge intrudierten in das Faltengebirge und führten lokal zu kontaktmetamorphen Erscheinungen. Die alpidische Ära bewirkte in diesem Gebiet intensive Blocktektonik.

Im Vergleich zu der geologischen Geschichte der Toskana, die mit Hilfe der Apuaner Abfolge bis wenigstens in das höhere Ordovizium zurückzufolgen ist, läßt sich die geologische Geschichte Sardinien bis in das Präkambrium zurück aufzeichnen (Abb.37).

Auf Sardinien lassen sich mehrere orogenetische Bewegungen und tektonische Phasen nachweisen:



Legende: * -300 m.y. = Tonalit, Gabbro, Quarzdiorit, Granodiorit
 -280 u. 290 m.y. = Leukogranit, Monzogranit
 -262 m.y. = Rhyolith, Rhyodazit

a = Meta-Quarzporphyre bzw. Porphyroide
 b = Diabase, Spillite

Abb.37: Schematische Übersicht der orogenetischen Bewegungen und magmatischen Ereignisse von Gesamtsardinien unter besonderer Berücksichtigung der paläozoischen Ereignisse.

Assyntische (cadomische?) Orogenese: Eine Diskordanz, die sich im unterschiedlichen Baustil der kambrischen und präkambrischen Abfolgen äußert, wird der assyntischen (cadomischen?) Orogenese zugerechnet. Im SW der Insel werden herzynische Granite von einer Abfolge überlagert, die aus Glimmerschiefern mit eingeschalteten hochmetamorphen, migmatischen Orthogneisen (präkambrisch?) besteht (COCOZZA, 1979).

Sardische Phase: In der sardischen Phase, an der Wende Kambrium/Ordovizium, wird ein schwacher Faltenwurf mit symmetrischem Bau und O-W-streichenden Achsen angelegt.

Kaledonisches Ereignis: Das kaledonische Ereignis auf Sardinien ist durch den Magmatismus der takonischen (Wende Ordovizium/Silur) und der ardenischen (Wende Silur/Devon) Phase angezeigt. Die Porphyroide, gedeutet als saure anatektische Krustenderivate, legen sich als Decke über den granitisierten präkambrischen Sockel oder sind den ordovizischen Metasedimenten zwischengelagert. Die Porphyroide werden anschließend, entweder noch spät-kaledonisch oder erst früh-variskisch, gefaltet (CARMIGNANI et al., 1978).

Variskische Orogenese: In der Hauptphase der variskischen Orogenese von Sardinien, der Asturischen Phase, entsteht ein nach O überkippter Faltenbau mit umlaufenden Streichen der b-Achsen von N nach S bis in SO-Richtung. Es wird ein Deckenbau mit Schubrichtung im SW von O nach W, im zentralen Teil Sardinien von NO nach SW, angelegt. Der Metamorphosegrad der Gesteine steigt von SW (Niedrigdruck) nach NO (Mitteldruck). Im Endstadium der Faltung findet spätvariskisch ein Abscheren der Falten parallel der Achsenebene statt. Mit Plutonismus, überwiegend im Karbon, und Rhyolith-Vulkanismus im Perm, wird auf Sardinien die variskische Orogenese abgeschlossen, und das Plattform-Stadium eingeleitet.

Alpidische Ära: Im Verlauf der alpidischen Ära erfolgt Bruchtektonik entlang von vermutlich schon variskisch angelegten Richtungen mit Horst- und Grabenbildungen in NW-SO- und NO-SW-Richtung. Ab dem mittleren Tertiär (Oligozän/Miozän) löst sich der korsisch-sardische Block vom Europäischen Kontinent und es kommt zu oligozänem und miozänem Rhyolith-Vulkanismus. Vom Pliozän bis ins Pleistozän dringen basaltische Laven auf.

Zum Vergleich lassen sich die Krustenereignisse in der Toskana bis maximal Ordovizium zurückverfolgen. Als Zeugen der takonischen Phase können

hier, in der Apuaner Abfolge, u.a. die silurischen Porphyroide gelten. Die Hauptphase der variskischen Orogenese auf Sardinien ist die asturische Phase im Oberkarbon; die der Toskana wird der sudetischen Phase an der Wende Unter-/Oberkarbon (Farma-Formation) zugeordnet. In der Toskana tritt permischer Vulkanismus in erster Linie in den Abfolgen der Pisaner Berge auf. Die alpidische Ära auf Sardinien prägt sich in Form von Bruchtektonik und Magmatismus aus, im Bereich der Toskana kommt es im Verlauf des Tertiärs zusätzlich zu weiträumigen Deckenüberschiebungen.

Stratigraphie des Altpaläozoikums

Für diese Arbeit ist die lithologische und stratigraphische Abfolge im Bezirk Sarrabus-Gerrei von Interesse. Die altpaläozoischen Serien dieses Gebietes können sehr gut mit der entsprechenden Apuaner Abfolge verglichen werden. Wichtig ist der Vergleich beider Gebiete bezüglich der jeweiligen Vererzungstypen. In der silurischen Abfolge des Sarrabus-Gerrei liegen synsedimentäre Sb-Vererzungen, in der der Apuaner Abfolge synsedimentäre Hg-Vererzungen.

Einen Überblick zur Stratigraphie Gesamtsardiniens gibt das schematische Säulenprofil der Abb.38. Die lithologische Abfolge der ordovizischen und silurischen Serien ist sehr gut mit der Apuaner Abfolge in der Toskana (s.Abb.29) zu vergleichen. Die devonische Rio Molas-Formation auf Sardinien ließe sich mit der Boccheggiano-Formation der Südtoskana lithologisch vergleichen.

Das Altpaläozoikum im Sarrabus-Gerrei-Bezirk untergliedert sich wie folgt:

- San Vito-Formation (prä-Mittelordovizium): marine, klastische Sedimente
- Brecca-Formation (oberes Ordovizium): vom Liegenden zum Hangenden: Metaquarzporphyr-Komplex, klastische Abfolge (Caradoc-Ashgill), kalkige - kieselige Abfolge, geringmächtige basische Vulkanite (Spilite, Diabas-Mandelsteine, Tuffite) an der Grenze Ashgill/Silur (hierzu s. BARCA & DI GREGORIO, 1979).
- Monte Narba-Formation (Silur): Einsatz mit deutlichem Fazieswechsel: Euxinische Sedimentation mit Unterem und Oberem Schwarzschiefer-Horizont, zwischengelagert ist Flaserkalk. Helle, quarzitisches Gesteine

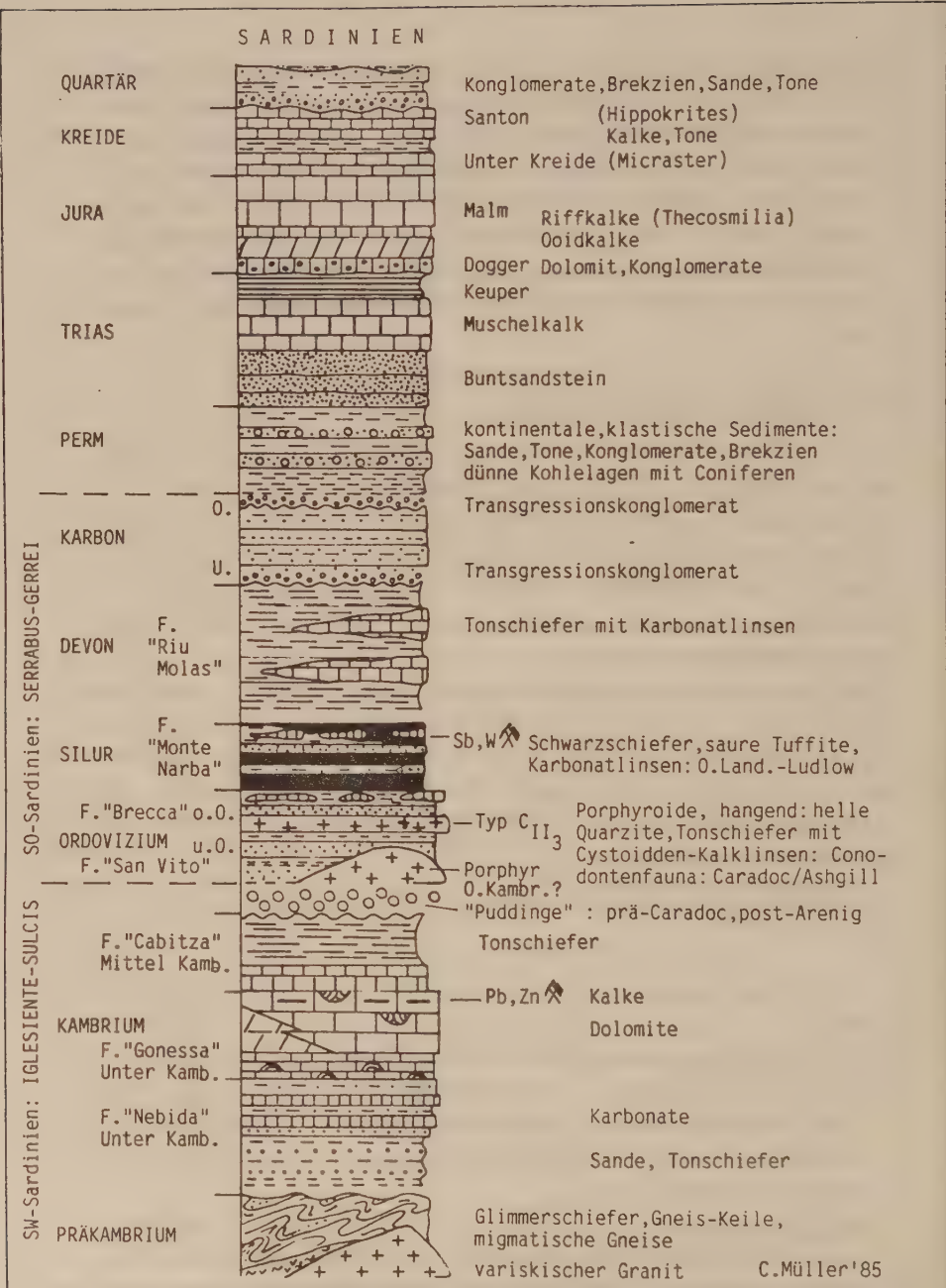


Abb. 38: Schematisches Säulenprofil der lithologischen Abfolgen auf Sardinien mit Position der synsedimentären Pb-, Zn- und Sb-Vererzungen. Nach COCOZZA (1979), ANGERMEIER (1964), GREILING (1977).

innerhalb der Schwarzschieferhorizonte können als saure Tuffe gedeutet werden. Ein Tuffit-Horizont der oberen Monte Narba-Formation ist stratigraphisch länger verfolgbar und deutet auf sauren Vulkanismus im Ludlow (zu vergleichen mit der Datierung der Porphyroide und porphyrischen Schiefer der Apuaner Abfolge, P₁t bzw. Buti-Gruppe).

- Riu Molas-Formation (oberstes Silur? - Devon): marine, pelitische und psammitische Metasedimente mit Karbonat-Linsen und -Lagen.

Silurische Schwarzschiefer und Porphyroide werden im übernächsten Kapitel bezüglich ihrer lagerstättenkundlichen Bedeutung für die Mineralisationen vom Typ der Sb-W-Hg-Vererzungen untersucht. Dabei werden die Abfolgen der Monte Narba-Formation berücksichtigt und geochemisch mit vergleichbaren Serien der Apuaner Abfolge und weiteren Formationen aus den Ost- und Südalpen verglichen.

Damit seien die für die Themenstellung dieser Arbeit wesentlichen Aspekte bezüglich der Geologie und Stratigraphie der hier untersuchten paläozoischen Serien aus der Toskana und von Sardinien besprochen.

Im Folgenden werden zuerst die klastischen Gesteine (ohne Schwarzschiefer und Weiße Quarzite) der verschiedenen Untersuchungsgebiete geochemisch untersucht und miteinander verglichen. Eine wesentliche Frage zu diesen Untersuchungen wird sein, ob die derzeit noch zum Teil unsicheren Alterseinstufungen, wie die der Boccheggiano-Formation und die der Calamita-Schiefer von Elba, anhand von geochemischen Charakteristika und Vergleichen untereinander besser abgesichert und verstanden werden können.

6. ZUR GEOCHEMIE DER KRISTALLINEN SCHIEFER

Die paläozoischen Phyllite und Quarzite der Apuaner Abfolge (Filladi inferiori und Buti-Gruppe, ohne Schwarzschiefer, porphyrische Schiefer, Weiße Quarzite), der Boccheggiano-Formation und der Calamita-Schiefer werden im folgenden geochemisch untersucht und miteinander verglichen.

6.1. Edukt der Grün-Phyllite (Boccheggiano-Formation)

Die Boccheggiano-Formation ist anhand der Bohrkernprofile aus dem Bezirk von Niccioleta-Boccheggiano-Fenice Capanne, wie bereits im letzten Kapitel beschrieben, in eine Obere und eine Untere Phyllit-Abfolge zu untergliedern. Die Obere Phyllit-Abfolge setzt sich in einigen Bohrkernen völlig, in anderen zu einem Anteil, aus Grün-Phylliten zusammen. Die charakteristische Grünfärbung dieser Phyllite war Anlaß für die folgende Untersuchung auf paragenen oder orthogenen Ursprung hin. Der Verdacht lag nahe, daß diese Phyllite ehemalige basische Tuffe, oder tuffitische Sedimente waren. Aus Bohrkernen von Niccioleta sind Metabasite beschrieben, die als prä-orogene, herzynische Within-Plate-Basalte (WPB) und Kalkalkali-Basalte (CAB) beschrieben sind und mit nordeuropäischen, herzynischen Spilit-Assoziation verglichen werden (GIANELLI & PUXEDDU, 1979).

Grün-Phyllite im MnO_2/SiO_2 -Diagramm

Im Variationsdiagramm von MISRA (1971) liegen die Grünphyllite der Boccheggiano-Formation zum weitaus überwiegenden Anteil im Feld für paragen Gesteine. Von insgesamt 24 Proben, aus Bohrkernen von Niccioleta (Bohrkern 5), Boccheggiano (Bohrkern 2) und Fenice Capanne (Bohrkern 3), liegen lediglich zwei innerhalb des abgegrenzten Feldes für orthogene Gesteine. Diese zwei Proben entstammen Kern 3 / Teufe: 193 m und Kern 5 / Teufe: 240 m (vgl. Abb. 34). Die Probe von Kern 5 / Niccioleta liegt laut Diagramm von PEARCE & CANN (1973) im Feld für Within-Plate-Basalte und kann dementsprechend zu den von GIANELLI & PUXEDDU (1979) beschriebenen Metabasiten (siehe oben) aus der Boccheggiano-Formation gehören.

Nach älteren Untersuchungen werden TiO_2 -Gehalte von kleiner 0.8% für Gesteine aus paragenem, Gehalte darüber für Gesteine mit orthogenem Ausgangsmaterial angegeben (LAPADU-HARGUES, 1959). Die durchschnittliche TiO_2 -Konzentration der Boccheggiano-Grün-Phyllite liegt danach mit 0.88% knapp oberhalb dieses Grenzwertes.

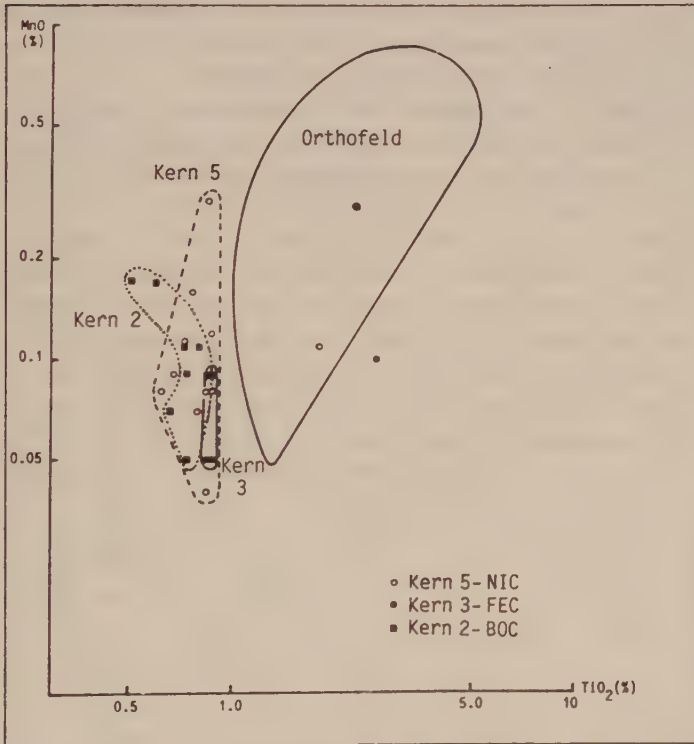


Abb. 39: Grün-Phyllite der Boccheggiano-Formation im MnO/TiO_2 -Variationsdiagramm nach MISRA (1971) zur Unterscheidung von ortho- und paragenen Gesteinen.

Grün-Phyllite im Ti-Y-Zr- Diagramm

Dieses Diagramm von PEARCE & CANN (1973) wird häufig zur Unterscheidung von Basalten unterschiedlichen tektonogenetischen Ursprungs benutzt. Da die Elemente Ti, Zr und Y als relativ immobil gegenüber Bedingungen der Metamorphose gelten, wird diese Darstellung auch zur Klassifikation der

Edukte von Grüngesteinen (WEBER-DIEFENBACH et al., 1980; DERKMANN, 1976; STADLER, 1979) verwendet. Zur Überprüfung der Ergebnisse aus der Mn-Ti-Darstellung (Abb. 39) sind die Grün-Phyllite der Boccheggiano-Formation zusätzlich in dieses Diagramm eingetragen. Die Proben besetzen zum überwiegenden Anteil das Feld der Inselbogenbasalte, einige wenige liegen im Feld der Ocean-floor-Basalte. Dies sind die Proben, die nach der MnO/TiO_2 -Klassifikation im Feld für paragenes Ausgangsmaterial liegen. Offensichtlich kann dieses Diagramm nicht die Unterscheidung von para- und orthogenem Ausgangsmaterial alleine leisten.

Bei Indizierung der Projektionspunkte nach Teufenlage der Proben (aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in diese Darstellung übertragen) im Bohrkernprofil wird ein Trend in der Zusammensetzung der Grün-Phyllite vom Liegenden zum Hangenden in Richtung zu relativ größerem Zr-Anteil sichtbar (in Abb. 40 entspricht der Trend dem Pfeilverlauf). Da man bei Differentiation von Magmatiten u.a. eine generelle Abnahme des Zr-Gehaltes erwarten kann, spricht dieser Trendverlauf von liegenden zu hangenden Grün-Phylliten innerhalb eines Bohrkernes für eine sedimentäre Entwicklung zu höherem Anteil von Zirkon im Ausgangsmaterial. Diese Entwicklung scheint einer zunehmend erhöhten Schüttung von detritischem Material, einer Verlagerung von küstenfernerem zu küstennäherem Sedimentationsbereich bzw. einer allmählichen Hebung und Verflachung zu entsprechen.

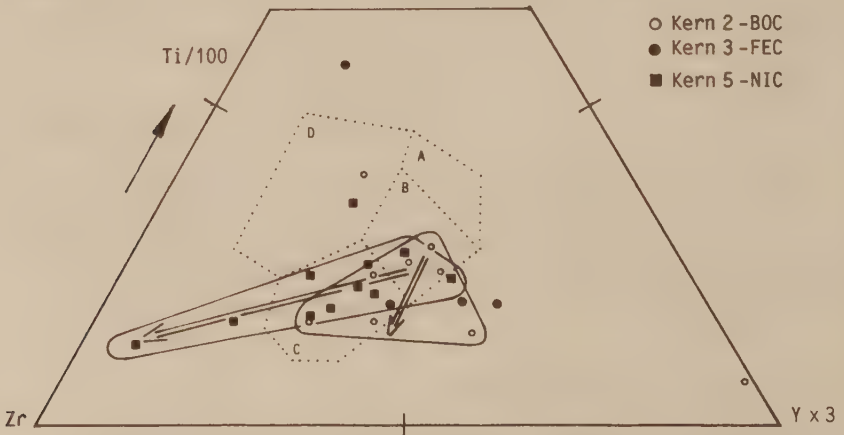


Abb. 40: Grün-Phyllite der Boccheggiano-Formation im Ti-Zr-Y-Diagramm von PEARCE & CANN (1973). A: Tholeiitische Basalte (WPB, Ozeaninseln, kontinentale B.) B: Ozeanboden-Basalte (OFB, Tholeiite) C: Kalk-Alkali-Basalte (Inselbögen) D: Alkali-Olivin-Basalte (WPB, Ozeaninseln, kontinent. B.)

Durchschnittschemismus der Grün-Phyllite

Im Vergleich des durchschnittlichen Chemismus der Grün-Phyllite mit dem von verschiedenen Basalten und Flach- und Tiefseetonen (Tab. 19) ist keine eindeutige Zugehörigkeit zu der einen oder anderen Gruppe anhand der Gehalte an Si, Al oder Fe und Mg festzustellen. Ein Kriterium dagegen können die Gehalte an Ca, Na und K der Grün-Phyllite gegenüber den magmatischen und sedimentären Gesteinstypen sein. Bei den klastischen Gesteinen ist der CaO-Gehalt um etwa die Hälfte kleiner im Vergleich zu den basaltischen Gesteinen. Danach fallen die Grün-Phyllite in den Bereich der sedimentären Gesteine. Dies trifft ebenfalls für das Verhältnis K_2O/Na_2O zu, das in den Grün-Phylliten im Gegensatz zu den Basal-

	A	B	C	D	E	F
SiO ₂	58.12	59.49	49.58	49.60	62.97	59.87
Al ₂ O ₃	17.25	17.20	16.02	13.90	17.86	18.91
Fe ₂ O ₃	6.50	6.75	10.21	9.50	7.38	8.84
MgO	3.14	3.42	7.94	10.90	2.78	4.13
CaO	3.03	7.03	11.25	9.10	2.35	1.48
Na ₂ O	1.26	3.68	2.76	2.60	1.71	1.66
K ₂ O	4.12	1.60	0.21	0.32	3.85	3.53
TiO ₂	0.88	0.70	1.43	1.39	0.83	0.91
P ₂ O ₅	0.22	0.11	0.14	0.24	0.17	0.15
MnO	0.19	0.15	0.17	0.19	0.10	0.52
V	111	148	303	-	-	-
Cr	97	68	298	260	-	-
Co	24	-	-	49	-	-
Ni	55	20	119	83	98	300
Cu	17	55	66	218	89	400
Zn	103	73	84	102	113	-
Rb	226	37	2	-	125	-
Sr	165	385	121	111	185	450
Y	42	21	35	-	28	-
Zr	228	106	98	84	145	126
Pb	9	6	1	11	33	175

Tab. 20: Durchschnittlicher Chemismus der Grün-Phyllite (Boccheggiano-Formation) im Vergleich zu Durchschnittsdaten von weltweiten Basalten und Tonen. A: Grünphyllite, Niccioleta/Kern 5, B: Inselbogen-Basalte, WEDEPOHL (1975); C: Ozeanboden-Basalte, WEDEPOHL (1975); D: Prasinite des Tauernfensters (Ozeanboden-Basalte), DERKMANN (1976); E: Flachseetone (Hauptelemente n=277, Spurenelemente n=111), WEDEPOHL (1960); F: Tiefseetone, EL WAKEEL & RILEY (1961).

ten größer als 1 ist. Das K/Rb-Verhältnis der Grün-Phyllite beträgt 182, damit ist es höher als der Grenzwert für Orthogneise (K/Rb: kleiner 150), aber doch noch um einiges niedriger als das Verhältnis für Paragneise mit etwa 250 (SCHROLL, 1979). Die P-Gehalte der Grün-Phyllite liegen zwischen den durchschnittlichen Gehalten von Flachseetonen und Prasiniten des Tauernfensters. Im Vergleich der Grün-Phyllite mit anderen magmatischen und sedimentären Gesteinen liegen diese im Haupt- und Nebenchemismus eher im Bereich, der für klastische Gesteine angegeben ist (Tab.20). Nach der Spurenelementverteilung kommen in den Grün-Phylliten Werte vor, die zum einen in Basalten, zum anderen in Sedimentgesteinen typisch sind.

Korrelationskoeffizienten

Als ein weiteres Kriterium für die Entscheidung über die Natur des Ausgangsmaterials der Grün-Phyllite seien die Korrelationskoeffizienten, berechnet nach Pearson, herangezogen. Nach LEAKE (1964) sprechen positive Koeffizienten von Cr/Ni und negative für Ni/Ti für orthogenes Ausgangsmaterial von Amphiboliten. Nach RÖSLER & LANGE (1976) ist das Korrelationsverhalten von Mg, V und Cr ein weiteres Identifikationskriterium. In Tab.21 sind die Unterscheidungskriterien anhand der Vorzeichen verschiedener Elementkorrelationen für para- oder orthogenes Ausgangsmaterial zusammengestellt. Demnach sprechen vier schwach positive Elementkorrelationen der Grün-Phyllite für Para-Amphibolite, eine hohe positive Cr/Ni-Korrelation dagegen für orthogenes Ausgangsmaterial der Gesteine.

	Ortho- Amphibolite	Para- Amphibolite	Grün-Phyllite
Cr / Ni	positiv	negativ	+ .8756
Cr / Ti	negativ	positiv	+ .2990
Ni / Ti	negativ	positiv	+ .3532
Mg / V	schwach negativ	positiv	+ .2549
Cr / V	schwach negativ	positiv	+ .4398

Tab.21: Korrelationsbeziehungen der Grün-Phyllite (Boccheggiano-Formation) im Vergleich zu Ortho- und Para-Amphiboliten nach LEAKE (1964) und RÖSLER & LANGE (1976).

Grün-Phyllite im AFM-Diagramm

Die Grün-Phyllite im AFM-Diagramm liegen außerhalb der zum Vergleich herangezogenen Felder von Amphiboliten des Bayerischen Waldes (VOULTSIDIS, 1973) oder Grüngesteinen und Amphiboliten von Taiwan (WEBER-DIEFENBACH et al., 1980) (Abb. 41). In diesem Diagramm sind des weiteren die Felder für Pelite und Mergel (Literatur s. Abb. 44) und die Felder für tholeiitische (TH) und kalkalkalische (CA) Basalte (nach IRVINE & BARAGAR, 1971) eingetragen. Die Lage der orthogenen Gesteine ist im AFM-Diagramm durch den relativ geringeren Anteil an Alkalien gekennzeichnet. Die Grün-Phyllite unterscheiden sich von den Amphiboliten durch den relativ geringen Anteil an der M-Komponente und liegen im Übergangsbereich der Felder, die typisch für Pelite und Mergel sind.

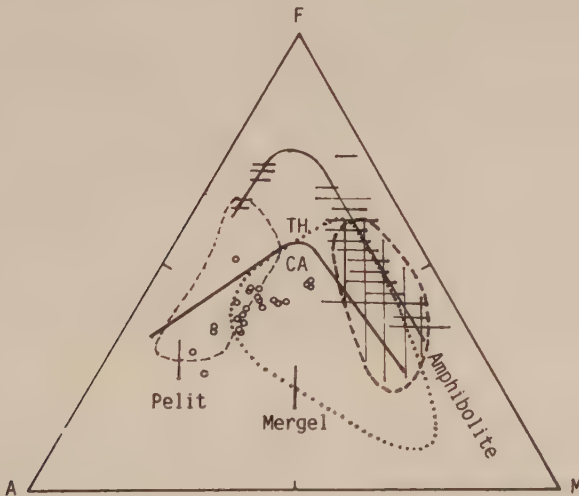


Abb. 41: Lage der Grün-Phyllite (Boccheggiano-Formation) im AFM-Diagramm im Vergleich zu basaltischen Gesteinen, metamorphen Grüngesteinen und Amphiboliten und feinklastischen Gesteinen.

Die geochemischen Daten der Grün-Phyllite sprechen in ihrer Gesamtheit für ein Ausgangsmaterial, das typisch für feinklastische Sedimente im Übergangsbereich von Peliten zu Mergeln ist. Ein gewisser tuffogener Anteil kann nicht sicher ausgeschlossen werden. Die feinen, hämatitrei-

chen Zwischenlagen, die ausschließlich in den Grün-Phylliten der Oberen Phyllitabfolge auftreten, sprechen für ein Ablagerungsmilieu, das zumindest zeitweise unter oxidierenden Bedingungen stand. Eine Zunahme der hämatitreichen Zwischenlagen zu den hangenden Partien hin deutet zusammen mit einer kontinuierlichen Zunahme der Zr-Gehalte in den Gesteinen auf eine langsame Änderung in den Sedimentationsbedingungen hin.

6.2. Vergleich der kristallinen Schiefer

Die kristallinen Schiefer der Apuaner Abfolge (Filladi inferiori und Gesteine der Buti-Gruppe), der Calamita-Schiefer von Elba und der Boccheggiano-Formation werden in der Variation ihrer Hauptelementverteilung im Klassifikationsdiagramm für klastische Gesteine und im AFM-Diagramm untersucht und vergleichend gegenübergestellt. Dabei können Unterschiede zwischen den einzelnen Serien auftreten, die möglicherweise auch mit der verschiedenen Alterseinstufung korrelierbar sind.

Die Schwarzschiefer und Porphyroide der Buti-Gruppe werden bezüglich ihrer lagerstättenkundlichen Bedeutung gesondert in einem Kapitel geochemisch untersucht.

Die klastischen Metasedimente der Boccheggiano-Formation sind im folgenden in Grün-Phyllite und Grau-Phyllite unterteilt.

Klassifikations der Ausgangsgesteine

Es ist nur dann möglich, metamorphe Gesteine geochemisch mit nichtmetamorphen Sedimenten zu vergleichen, wenn man davon ausgehen kann, daß die Metamorphose keine wesentlichen Stoffveränderungen im Chemismus verursacht hat. Nach diesbezüglichen Untersuchungen von SHAW (1956) sind Stoffverschiebungen zwischen Tonschiefern und hochmetamorphen Peliten festzustellen, diese beziehen sich aber im wesentlichen lediglich auf einen teilweisen Verlust an H_2O , CO_2 , O_2 (Änderung der Fe-Oxidationsstufe) und eine leichte Abnahme der Elemente Ni und Zunahme von Pb gegenüber dem Ausgangsmaterial. Hiernach können die epimetamorphen Ge-

steine der Toskana gut im Klassifikationsdiagramm mit nichtmetamorphen Sedimenten verglichen werden.

Im Klassifikationsdreieck für klastische Gesteine liegt ein Teil der kristallinen Gesteine im Feld für Grauwacken und Subgrauwacken. Im Gegensatz zu Grauwacken mit Na_2O -Vormacht herrscht in den toskanischen Metasedimenten aller Serien K_2O -Vormacht. Aus diesem Grund sind nach PETTIJOHN (1963) die ursprünglichen Ausgangssedimente der kristallinen Serien in der Toskana als Arkosen, nicht als Grauwacken-ähnliche Sedimente aufzufassen.

Die Gesteinsvariation der Apuaner Abfolge ist gegenüber den hier untersuchten Gesteinen der Calamita-Schiefer größer und erstreckt sich von dem Bereich ehemaliger Sandsteine über Arkosen bis zu Tonschiefern (Abb. 42a und Tab. 22). Die Metasedimente der Calamita-Schiefer sind gegenüber den Tonschiefern und Arkosen der Apuaner Abfolge generell zur niedrigeren Fe-Komponente im Si-Al-Fe-Diagramm verschoben. Damit besitzen die Calamita-Schiefer gegenüber den Arkosen und Tonschiefern der Apuaner Abfolge einen eigenen Trend, der im unteren Bereich parallel zu den Gesteinen der Apuaner Abfolge verläuft.

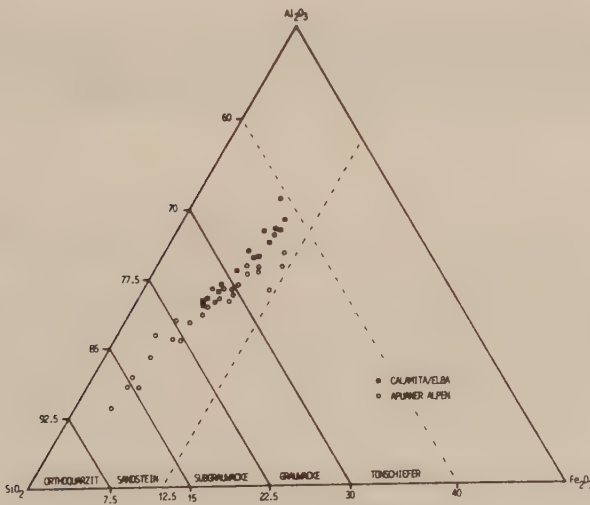


Abb. 42 a: Kristalline Schiefer der Calamita- und Apuaner Abfolge im Klassifikationsdiagramm für klastische Gesteine nach MOORE & DENNEN (1970).

<u>Boccheggiano-Formation</u>			n
Grün-Phyllite n = 24	71 % Tonschiefer		17
	25 % Arkosen		6
	4 % Subarkosen		1
Grau-Phyllite n = 20	40 % Tonschiefer		8
	30 % Arkosen		6
	15 % Subarkosen		3
	10 % Orthoquarzite		2
	5 % Sandsteine		1
<u>Calamita-Schiefer</u>			
n = 16	69 % Tonschiefer		11
	31 % Arkosen		5
<u>Apuaner Abfolge</u>			
n = 28	43 % Arkosen		12
	29 % Tonschiefer		8
	21 % Subarkosen		6
	7 % Sandsteine		2

Tab. 22: Ausgangsmaterial der toskanischen Kristallinabfolgen im Klassifikationsdiagramm für klastische Gesteine nach MOORE & DENNEN (1970); Umbenennung der Grauwacken in Arkosen entsprechend der K-Vormacht in den toskanischen Gesteinen (nach PETTIJOHN, 1963). n = Probenanzahl.

Im Vergleich zur Lage der Apuaner- und Calamita-Gesteine sind die Grau-Phyllite der Boccheggiano-Formation leicht parallel zur höheren Fe-Komponente, die Grün-Phyllite dagegen deutlich zur geringeren Fe-Komponente verschoben. Dabei besitzen die Grau-Phyllite eine ähnlich große Variationsbreite der Ausgangsgesteine wie die Apuaner Abfolge, liegen aber überwiegend im Feld der Tonschiefer.

Insgesamt betrachtet unterscheiden sich die Grau- und Grün-Phyllite voneinander, unterscheiden sich aber auch deutlich von der Zusammensetzung der Ausgangssedimente sowohl der Apuaner- wie auch der Cala-

mita- Abfolge. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen werden im Si-Al-Fe-Diagramm in erster Linie durch die Größe der Fe-Komponente hervorgerufen.

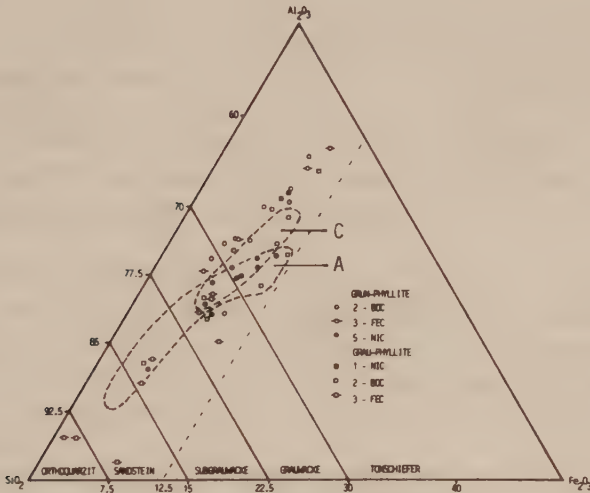


Abb. 42 b: Grün- und Grau-Phyllite der Bocceggiano-Formation im Klassifikations-Diagramm für klastische Gesteine nach MOORE & DENNEN (1970). Die Besetzungsfelder der Gesteine der Apuaner Abfolge (A) und der Calamita-Schiefer (C) sind zum Vergleich nochmals mit angegeben.

Kristalline Schiefer im AFM-Diagramm

Auch im AFM-Diagramm sind die Gesteine der Bocceggiano-Formation von den Calamita- und Apuaner-Gesteinen deutlich abzutrennen (Abb. 43a und b). Die Phyllite der Bocceggiano-Formation liegen zum überwiegenden Anteil im Übergangsbereich zwischen Pelit- und Mergelfeld und im Mergelfeld selber. Dagegen besetzen die Proben der Calamita- und Apuaner-Gesteine nur das Pelitfeld. Bei den Grau-Phylliten ist die Fe-Komponente bei variierendem Alkalien/Mg-Verhältnis relativ konstant. Bei den Grün-Phylliten zeigen sich mehr wechselnde Alkalien/Fe-Verhältnisse, aber zusätzlich auch Variationen der Komponenten von Mg und der Alkalien.

Das durchschnittliche Fe/Mg - Verhältnis beträgt für die Grün-Phyllite 2.00, für die Grau-Phyllite 2.25, für die Calamita-Schiefer 3.10 und für die Gesteine der Apuaner Abfolge 2.80. Die Gesteine der Apuaner Abfolge sind im AFM-Diagramm gegenüber den Calamita-Schiefern mehr zur Mg-Ecke hin verschoben.

Abb. 43 a :

Boccheggiano-Formation

	A	B	C
Grün-P.	3	7	10
Grau-P.	4	2	11

$$A = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$$

$$F = \text{FeO (gesamt)}$$

$$M = \text{MgO}$$

$$A + F + M = 100 \%$$

- A: Pelitfeld
B: Übergangsfeld
C: Mergelfeld

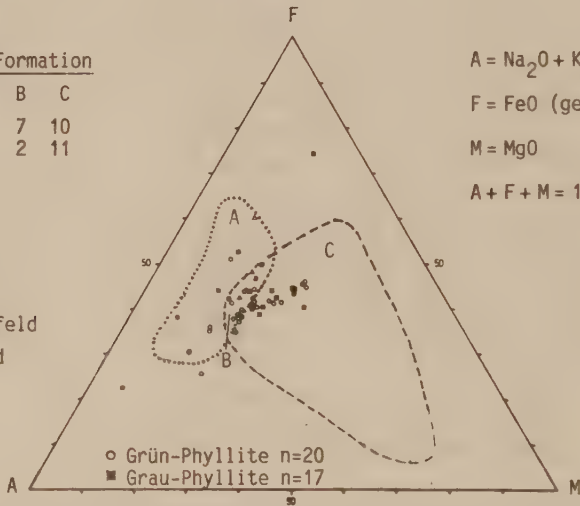


Abb. 43 b :

Calamita-SchieferApuaner Abfolge

	A	B	C
Calamita	13	2	0
Apuaner	18	8	0

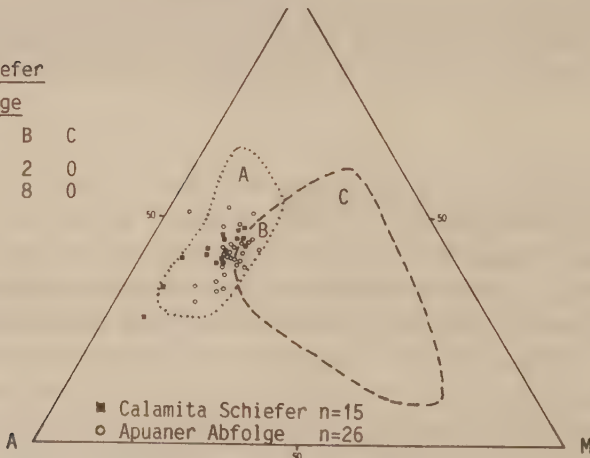


Abb. 43 a und b: Kristalline Metasedimente der Boccheggiano-Formation (Abb. a) und der Calamita- und Apuaner-Abfolge (Abb. b) im AFM-Diagramm. Mergelfeld gestrichelt nach Analysen von Kurzweil (1973) und Niggli (1952), Pelitfeld punktiert nach Analysen von Brown (1967), Loeschke & Weber (1973), Shaw (1956) in STADLER (1979).

Durchschnittsschemismus im Vergleich

Der Vergleich der klastischen Metasedimente im Si-Al-Fe- und AFM- Diagramm zeigte bereits die chemische Variation der einzelnen Gesteinsabfolgen und untergliederte die Gesteine der Boccheggiano-Formation in zwei Serien der Grün- und Grau-Phyllite . Weiterhin wurden die jeweils internen chemischen Merkmale deutlich, die den Gesteinen der Boccheggiano-Formation, der Apuaner Abfolge und der Calamita-Schiefer eigen sind und sie voneinander abheben.

Mit der Gegenüberstellung der durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung (Tab.23) der einzelnen Serien werden die jeweiligen internen und charakteristischen Eigenschaften unterstrichen.

1. Boccheggiano-Abfolge

Die Grau-Phyllite im unteren Bereich der Boccheggiano-Formation sind gegenüber den oberen Grün-Phylliten durch einen generell höheren Quarz-Anteil gekennzeichnet. Die Grün-Phyllite sind überwiegend als ehemalige Tonschiefer mit vergleichsweise höheren Gehalten an Ca, Mg, Fe, K und Ti zu betrachten.

Gegenüber den Grau-Phylliten einerseits und den Gesteinen der Calamita- und Apuaner Abfolge andererseits haben die Grün-Phyllite die niedrigsten Cr-, Ni-, Cu- und Pb-Konzentrationen, die höchsten Sr-Gehalte. Unter anderem sind diese niedrigen Gehalte Hinweise auf eine ehemalige Ablagerung dieser Gesteine im flachen Milieu.

2. Calamita-Schiefer

Bereits die Lage der Calamita-Schiefer im Si-Al-Fe-Diagramm wies auf einen überwiegenden Anteil von Tonschiefern und Arkosen als Ausgangsmaterial hin. In dieser Beziehung stehen die Calamita-Schiefer den Grün-Phylliten nahe. Dies wird durch die durchschnittliche Hauptelementverteilung beider Serien bestätigt. Unterschiede gegenüber den Grün-Phylliten sind deutlich in den sehr viel niedrigeren Ca- und relativ höheren Al-, Fe-, Na- und Ti-Gehalten der Calamita-Gesteine. Damit zeigen die Calamita-Schiefer trotz ähnlichem Ausgangsmaterial wie die Grün-Phyllite einen höheren Verwandtschaftsgrad mit den Gesteinen der Apuaner Abfolge. Calamita- und Apuaner Einheit weisen gegenüber den Boccheggiano-Gesteinen charakteristische, unterscheidende chemische Merkmale auf: relativ niedrigere Gehalte an Ca, Mg, Na, P, Mn, Sr und höhere Gehalte an Ni, Zr und Pb.

3. Apuaner Abfolge

Der Durchschnittschemismus der Gesteinsserien zeigt auf, daß die Gesteine der Apuaner Abfolge die quarzreichsten sind. Vom Typ der Ausgangsgesteine her bestehen Ähnlichkeiten zwischen den kristallinen Schiefer der Apuaner Abfolge und den Grau-Phylliten der Boccheggiano-Formation. Vom Chemismus her gesehen bestehen allerdings gravierende Unterschiede. Die chemische Zusammensetzung der Apuaner Gesteine und der Calamita-Schiefer weisen in den Konzentrationen von Mg, Ca, Na, P, Mn und Ni, Zr, Pb und Sr auf gemeinsame Merkmale hin, die sie von den Gesteinen der

	Boccheggiano			
	Grau-P.	Grün-P.	Calamita	Apuaner
SiO ₂	58.30	67.07	58.24	65.15
Al ₂ O ₃	18.19	14.21	22.50	16.88
Fe ₂ O ₃	6.63	6.10	7.34	6.20
MgO	3.27	2.71	2.39	2.21
CaO	3.12	1.65	0.68	0.67
Na ₂ O	1.14	1.18	1.54	2.43
K ₂ O	4.31	2.92	4.50	3.12
TiO ₂	0.81	0.71	0.85	0.78
P ₂ O ₅	0.19	0.22	0.10	0.08
MnO	0.10	0.11	0.09	0.08
V	100	95	85	116
Cr	83	130	120	133
Co	18	19	21	13
Ni	41	46	75	214
Cu	19	46	35	43
Zn	96	122	97	104
Rb	215	152	185	137
Sr	137	102	63	66
Y	39	30	50	29
Zr	157	117	193	171
Pb	26	28	42	39

Tab. 23: Durchschnittschemismus der kristallinen Schiefer: Boccheggiano Formation (Grün-Phyllite, n = 14, Grau-Phyllite n = 13), Calamita-Schiefer (n = 13), Apuaner Abfolge (n = 28).

Boccheggiano-Formation unterscheiden. Durch die überhöhten Ni-Gehalte der Gesteine nimmt die Apuaner Abfolge eine Sonderstellung innerhalb der untersuchten Serien ein.

6.3. Zusammenfassung: Zur Alterseinstufung der kristallinen Serien

Die Untersuchungen und Vergleiche zur Geochemie der einzelnen Serien haben auf Ähnlichkeiten zwischen den Gesteinen der Apuaner- und Calamita Abfolge hingewiesen und die Eigenständigkeit der Boccheggiano-Formation betont.

Die Alterseinstufung der Apuaner Abfolge ist durch silurische Fossilfunde in der oberen Einheit, der Buti-Gruppe, belegt. Durch diese Datierung ist auch das Alter der Porphyroide und porphyrischen Derivate mit Silur bestimmt.

Die Lithologie der Apuaner Abfolge (s. Abb. 29) ist ausgezeichnet mit der Abfolge der altpaläozoischen Serien auf Sardinien, im Bezirk von Sarrabus-Gerrei (s. Abb. 38), zu parallelisieren. In der silurischen Buti-Gruppe der Apuaner Alpen treten ebenso wie in der silurischen Abfolge der Monte Narba-Formation auf Sardinien zwei Schwarzschiefer-Horizonte auf, die in Assoziation mit sauren Metavulkaniten und Vulkanitderivaten stehen. Kennzeichnend sind weiter dünne Karbonat-Zwischenlagen, Kiesel-schiefer und basische Metatuffite. In der silurischen Schwarzschiefer-Formation Sardinien kommen Sb-W-, in der der Apuaner Abfolge Hg-Vererzungen vor. Beide Vorkommen sind synsedimentärer Entstehung.

Das Alter der Calamita-Schiefer auf Elba ist nach wie vor mit Unsicherheit belegt. Die lithologische Beschreibung der Calamita- und Ortano-Einheit (BODECHTEL, 1960 und 1964; PERRIN, 1977; DESCHAMPS, 1980) läßt einen Vergleich mit den Gesteinen der Apuaner Abfolge zu. Dieser Ansicht haben sich jüngst auch TONGIORGIO & BAGNOLI (1981, s. Abb. 44) angeschlossen. In erster Linie sind die Calamita- und Ortano-Einheiten durch die Porphyroid-Horizonte im Hangenden beider Abfolgen mit den silurischen Porphyroiden der Apuaner Abfolge zu parallelisieren. Typisch sind auch die Metabasit-Einschaltungen in der Calamita-Abfolge. Dazu tritt die polyphase Überprägung der Calamita-Gesteine. Die Calamita-Schiefer sind wahrscheinlich die ältesten Gesteine, die in der Südtoskana oberflächennah auftreten. Die Geochemie der Calamita-Schiefer kann eine der

Apuaner Abfolge vergleichbare, altpaläozoische Alterszuordnung unterstützen. Auf keinen Fall sind die Calamita-Schiefer als Äquivalente der Boccheggiano-Schiefer zu betrachten. Da die Ausgangsgesteine der Calamita-Abfolge zum überwiegenden Teil aus ehemaligen Tonschiefern bestehen, sind zum Vergleich eher silurische Abfolgen als ordovizische, sandige Metasedimente heranzuziehen.

Gegenüber den Gesteinen der Calamita- und Apuaner Abfolge müssen sich die Sedimente der Boccheggiano-Formation unter anderen Faziesbedingungen gebildet haben. Die Geochemie der klastischen Metasedimente und die

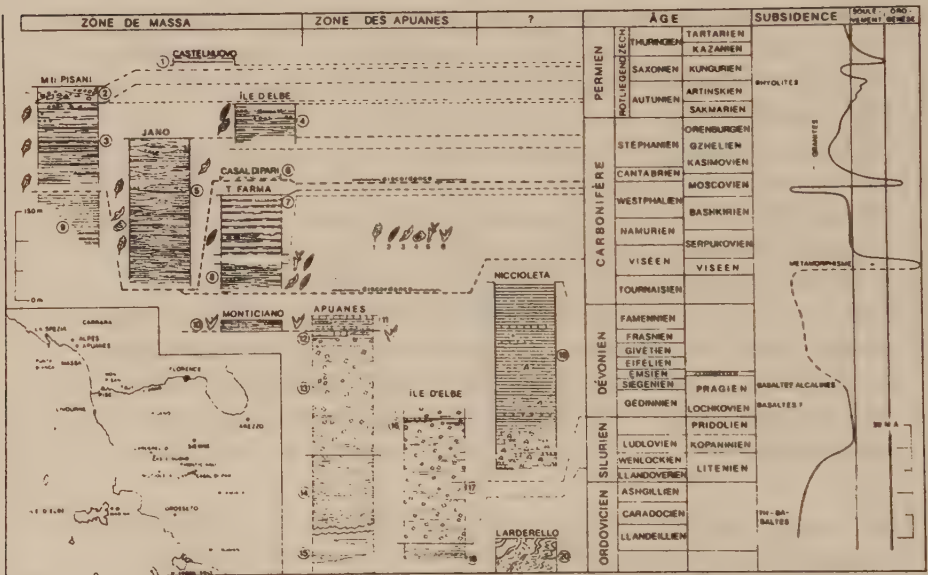


Abb. 44 : Paläozoische Serien der Toskana - stratigraphische Korrelation von TONGIORGIO & BAGNOLI (1981): 1:Castelnuovo-Sandstein, 2:Asciano-Brekzien und-Konglomerate, 3: S.Lorenzo-Schiefer, 4:Rio Marino-Formation; 5:Iano-Schiefer und Sandsteine; 6: Spiriferiden-Schiefer; 7: Farma-Formation; 8: Carpineta-Formation; 9:Quarzite und Phyllite von Buti; 10:Rio Risanguino-Formation; 11:Retignano-Karbonate, Obere Quarzite und Phyllite; 12,16: Orthoceras-Dolomite, graphitische Graptoliten-Schiefer; 13, 17:Porphyroide und porphyrische Schiefer; 14:Untere Phyllite; 15:Valle del Giardino-Metabasite; 18: Ortano-Schiefer; 19:Boccheggiano-Formation; 20:Granat-Plagioklas-Glimmerschiefer, Amphibolite.
Fossilien: 1: Pflanzenreste; 2: Foraminiferen; 3: Brachiopoden; 4: Lamellibranchiaten; 5: Korallen; 6: Conodonten.

Einschaltungen von mächtigeren Evaporit-Horizonten weisen auf Ablagerung im flachen Milieu hin. Hinzu kommen die charakteristischen hämatitreichen Zwischenlagen in den Grün-Phylliten der oberen Boccheggiano-Abfolge, die zumindest auf zeitweise oxidative Ablagerungsverhältnisse hinweisen. Mit großer Sicherheit kann ein ordovizisches oder silurisches Alter der Boccheggiano-Gesteine ausgeschlossen werden. Dafür spricht einerseits das Fehlen von typischen silurischen Sequenzen, wie zum Beispiel saure Metavulkanite, basische Tuff- und Tuffithorizonte, charakteristische Schwarzschiefer-Vorkommen, Kieselschiefer, und andererseits das Fehlen von mächtigeren Evaporit-Horizonten in anderen ordovizischen und silurischen Gesteinsabfolgen Mittel- und Südeuropas. In der stratigraphischen Abfolge von paläozoischen Serien aus dem Ost- und Südalpenraum setzt massivere Karbonatsedimentation erst mit Beginn des Devons ein. Aus all diesen Gründen kann angenommen werden, daß das Alter der Boccheggiano-Gesteine mit maximal Devon angesetzt werden darf. Mit die- Für den unteren Teil der Bohrkerne mit dem Evaporit-Horizont II der Boccheggiano-Formation ist ein Vergleich auf lithologischer Basis mit der devonischen Riu Molas-Abfolge SO-Sardiniens (diese befindet sich im Hangenden der silurischen Monte Narba-Formation) oder der südtoskanischen devonischen Rio Risanguino-Formation denkbar.

Neuere Untersuchungen (CONSTANTINI et al., 1983) haben im Gebiet von Boccheggiano in Bohrkerne anisische und ladin-karnische Foraminiferen in einer Wechselfolge von Anhydrit/Dolomit identifiziert. Diese Wechselfolge bildet in den untersuchten Bohrkerne das Liegende des Calcare cavernoso bzw. der Flysch-Abfolge und wird als eine Gesteinseinheit der Boccheggiano-Formation bezeichnet.

Die Oberen Phyllite in Bohrkerne aus dem Gebiet Niccioleta-Boccheggiano-Fenice Capanne werden verschiedentlich mit einer Gesteinseinheit der Pisaner Berge, den "Quarziten und Phylliten von Buti" verglichen. Diese Abfolge der Pisaner Berge hat karbonenes Alter (s.S.128, Abb.44: 9.). Die karbonen "Quarzite und Phyllite von Buti" der Pisaner Berge sind heute auseinanderzuhalten von den Gesteinen der Buti-Gruppe/Apuaner Alpen mit silurischem Alter.

Die lithologischen und geochemischen Untersuchungen dieser Arbeit weisen auf eine kontinuierliche Sedimentation innerhalb der Bohrkerne hin. Die Unteren Phyllite der Boccheggiano-Formation sind dunkelgrau-schwarz und mehr sandig-betont, die Oberen Phyllite überwiegend grünlich, tonreicher

und vor allem Ca-reicher. Die beiden Phyllitserien der Boccheggiano-Formation werden von dem in der Regel bis 30 m mächtigen Evaporit-Horizont I getrennt, der hiermit eine Faziesänderung ankündigt.

Nach den vorliegenden Ergebnissen ist altpaläozoisches Alter für die Boccheggiano-Formation auszuschließen. Vermutlich repräsentiert die Gesteinsabfolge der Boccheggiano-Formation das Devon/Oberdevon - Untertrias. Möglicherweise ist auch ein stratigraphischer Übergang der Ca-reichen, grünen Oberen Phyllite mit einer teilweise vorhandenen Wechselfolge von Anhydrit/Dolomit im Hangenden zur Tocchi bzw. Calcare cavernoso-Formation vorhanden.

Für die untersuchten Gesteinsserien des süd- und nordtoskanischen Basements wird folgende Alterseinstufung vorgeschlagen:

<u>Boccheggiano-Formation:</u>	südtoskanisches Basement	- Obere Phyllit-Einheit (Grün-Phyllite mit hämatitreichen Lagen, graphitreiche Phyllite)	Perm/Untertrias
		- Evaporithorizont I	
		- Untere Phyllit-Einheit (Grau-Phyllite)	Karbon
		- Evaporithorizont II	Devon
<u>Calamita- und Ortano-Einheiten:</u>		Calamita- und Ortano-schiefer (Porphyroide, Metabasite, Glimmerschiefer)	Ordovizium? / Silur
<u>Apuaner Abfolge:</u>	nordtoskanisches	- Buti-Gruppe (Schwarzschiefer, porphyrische Schiefer, Porphyroide, basische Tuffe und Tuffite, Karbonat-Linsen und dünne -Lagen)	Silur
		- Filladi inferiori (Phyllite, quarzitische Schiefer, Porphyroid-Zwischenlagen, Metabasite)	Ordovizium

7. ZUR LAGERSTÄTTENKUNDLICHEN BEDEUTUNG UND GEOCHEMIE DER ALTPALÄOZOISCHEN SCHWARZSCHIEFER, PORPHYROIDE UND WEISSEN QUARZITE

Nachdem der geologische Rahmen, die geochemische Variation und die Alterseinstufung der verschiedenen kristallinen Serien beschrieben worden sind, sollen nun spezielle Gesteinstypen innerhalb der altpaläozoischen Abfolgen betrachtet werden. Dies sind Schwarzschiefer, Porphyroide und sobenannte Weiße Quarzite, die im Zusammenhang mit Sb-W- und Hg-Vererzungen auftreten. Diese Gesteine sind in der Apuaner Abfolge und im Bezirk von Sarraus-Gerrei/Sardinien, nicht aber in der jungpaläozoischen Boccheggiano-Formation vertreten. Da aber vermutlich die der Apuaner Abfolge äquivalenten Gesteine die Boccheggiano-Formation unterlagern, sind die Schwarzschiefer, Porphyroide und Weißen Quarzite nicht nur in Bezug auf die primären Vererzungen der Apuaner Alpen von Bedeutung, sondern auch für die sekundären Sb-Mineralisationen der Südtoskana.

7.1. Schwarzschiefer

Silurische Schwarzschiefer der Monte Narba-Formation bilden auf Sardinien das Nebengestein von Sb- und W-Vererzungen der Lagerstätte Villasalto. In den Apuaner Alpen kommen Hg-Vererzungen in Serizit-Chlorit-Schiefern und silurischen Schwarzschiefern der Buti-Gruppe vor. Diese Erzvorkommen werden im Zusammenhang mit dem Auftreten von Schwarzschiefern beschrieben und die Schwarzschiefer beider Vorkommen geochemisch bearbeitet.

7.1.1. Apuaner Abfolge (Hg-Vererzungen)

Nördlich der Stadt Levigliani wurde in der Apuaner Abfolge ein Straßenprofil aufgenommen. Dieses entspricht ungefähr dem Profil "Pian di Lago", das BERGMANN (1969) bearbeitet hat.

Die Untere Phyllit-Abfolge der "Filladi inferiori" wird im Hangenden von einem Schwarzschiefer-Horizont begrenzt, der zur Einheit der silurischen Buti-Gruppe (BAGNOLI et al., 1979) zählt. Ein zweiter Schwarzschiefer-Horizont befindet sich im Hangenden. Zwischen diesen beiden Schwarzschiefer-Horizonten liegt eine Abfolge von Porphyroiden und porphyrischen Schiefern (it.: Porfiroidi e Scisti porfirici), basischen Tuffen

und Tuffiten, klastischen Gesteinen und Dolomitlagen und -linsen (it.: Dolomie scistose ad Orthoceras). Die Dolomit-Linsen verzahnen sich lateral mit den porphyrischen Schiefern und Porphyroiden und sind auf Grund von Fossilfunden mit Silur datiert. Über dem oberen, zweiten Schwarzschiefer-Horizont folgen im Hangenden Quarzite und Phyllite, die nach der italienischen Literatur der Einheit der Quarziti e Filladi superiori (BAGNOLI et al., 1979) angehören. Die Schwarzschiefer (it.: Scisti grafitici a Graptoliti) sind nicht horizontbeständig, sondern verzahnen sich lateral mit den porphyrischen Gesteinen und keilen lokal häufig innerhalb kurzer Distanzen aus. Innerhalb dieser Schwarzschiefer sind lokal auch dünne Dolomitlagen und -linsen mit hohem Anteil an bituminösem Material zwischengeschaltet.

Im Bereich der Hg-Lagerstätte Levigliani bilden diese Schwarzschiefer bereichsweise das Trägergestein von Zinnober-Vererzungen (BERGMANN, 1969). Das Haupterzträgergestein ist allerdings ein Serizit-Chlorit-schiefer, der im Grubenbereich etwa 2,5 m mächtig ist und sich im nördlichen Grubenbereich mit Quarziten und Graphitschiefern verzahnt. Aus dem Bereich der Levigliani-Mine ist ein Quarzit-Horizont beschrieben, der Schwarzschiefern zwischengeschaltet ist und ein 4-20 cm mächtiges Quarzband mit Hg-Mineralisation enthält. Dieses Quarzband mit Zinnober-Vererzung läßt sich über 15 m im Streichen verfolgen. Innerhalb der Quarzkörner ist Zinnober feinverteilt (nach BERGMANN, 1969).

Der Serizit-Chlorit-Schiefer hat ein ausgeprägtes Parallelgefüge und ist von hellgrüner Farbe. Der Mineralbestand ist Quarz, Hellglimmer, Serizit, Chlorit (aus der Pennin-Prochlorit-Reihe), Albit (mit Serizit- und Kalzit-Einschlüssen). Kalzit tritt auf s-parallelen Lagen und auf diskordanten Klüften zusammen mit Chlorit und Quarz auf. Weitere Bestandteile sind Epidot, Apatit, Turmalin, Rutil und Pyrit. Das vermutliche Ausgangsgestein ist ein mergeliger Ton mit unterschiedlich großen Anteilen von Tuffmaterial (BERGMANN, 1969). Gesteine ähnlicher Zusammensetzung, Chlorit-Albit-Schiefer, werden als ehemalige basische Tuffe interpretiert (BERGMANN, 1969).

Die geochemischen Untersuchungen weisen in den Schwarzschiefern Gehalte zwischen 1 und maximal 34 ppm Sb nach. Den zweithöchsten Sb-Wert der gesamten Profilabfolge besitzt ein Chlorit-Serizit-Schiefer aus dem Hangenden Abschnitt der Unteren Schwarzschiefer mit einem Gehalt von 31 ppm Sb. Dieses Gestein ist mit dem Nebengestein der Hg-Vererzungen von

Levigliani gut zu korrelieren. Die Spurenelementverteilung der Kristallinen Gesteine wird gesondert unter besonderer Berücksichtigung der Sb-Gehalte in Kapitel 8 untersucht.

Die Mineralparagenese des Hg-Vorkommens von Levigliani besteht aus Zinnober, gediegen Quecksilber, Pyrit und untergeordnet Kupferkies. Die Begleitminerale sind Quarz, Kalzit, Chlorit und Ankerit. Von BERGMANN (1969) wurden W-Spurengehalte qualitativ nachgewiesen.

Im Rahmen der eigenen Untersuchungen wurden sowohl bei der Begehung des Grubenbereichs von Levigliani, als auch bei der Aufnahme des geochemischen Profils in der Apuaner Abfolge, keine Scheelit-Mineralisationen festgestellt.

In Folge von tektonischer Beanspruchung tritt syn- bis postdeformative Stoffmobilisation und Kristallisation auf, die auf s-diskordanten Haarrissen und Klüften zu sekundären Erzanreicherungen geführt hat.

Zur Genese der Hg-Vererzungen in der Apuaner Abfolge bestehen konträre Vorstellungen:

Nach CARMIGNANI et al. (1979) bilden die Hg-Vererzungen von Ripa und Levigliani hydrothermale Gangvererzungen, die während der Hauptkompressionsphase der Apuaner Alpen an der Wende Oligozän/Miozän vor etwa 26 Ma gebildet worden sind. Die durch die Einengung entstehenden Bruchsysteme haben nach diesem Modell die Aufstiegswege für die erzbringenden Lösungen gebildet. Der Erzinhalt der Gangvorkommen wird von einem im Untergrund verborgenen, syntektischem sauren Magmavorkommen abgeleitet.

Die Untersuchung dieser Hg-Vererzungen von BERGMANN (1969) weist hingegen auf Horizontbeständigkeit und Schichtgebundenheit beider Vorkommen hin. Die laterale Verzahnung der Vererzungshorizonte mit Porphyroiden und Metabasiten bildet für Bergmann ein weiteres Argument für die sedimentär-hydrothermale Entstehung der Vorkommen. Als Erzbringer gelten die begleitenden Porphyroide (Quarzporphyre) oder Metabasite. Nach BERGMANN (1969) stellen die Hg-Vorkommen von Levigliani und Ripa submarin-hydrothermale, schichtgebundene Vererzungen dar. Zum Zeitpunkt der Untersuchungen von Bergmann lag noch keine Datierung der Porphyroide in der Apuaner Abfolge vor. Die Porphyroide sind zu dieser Zeit mit dem permo-triassischen Vulkanismus korreliert worden; dementsprechend wurde auch die Erzbildung in diesen Zeitraum gestellt.

Durch die neuere Datierung der Porphyroide kann eine synsedimentäre Erz-
bildung heute allerdings mit Sicherheit dem Silur zugeordnet werden.
Durch diese Alterszuordnung der Hg-Vererzungen und die lithologische
Ähnlichkeit der die Vererzung begleitenden Gesteinsassoziationen lassen
sich die Hg-Vererzungen von Levigliani und Ripa ganz ausgezeichnet mit
altpaläozoischen Vererzungen vom Typ der von MAUCHER (1965) beschriebe-
nen Sb-W-Hg-Formation parallelisieren.

7.1.2. Monte Narba - Formation (Sb-W-Vererzungen)

Im SO-Teil der Insel Sardinien, im Bezirk von Sarrabus-Gerrei, liegt die
Sb-W-Lagerstätte von Villasalto. Die Mine ist heute aufgelassen.

Die Vererzungen treten in silurischen Scharzschiefern der Monte Narba-
Formation auf und sind stets an dieselbe stratigraphische Einheit, den
oberen Schwarzschieferhorizont gebunden (MAUCHER, 1976; s.u. Tab. 24).
Andere Bearbeiter (ANGERMEIER, 1964; GREILING, 1977) stufen die "Oberen
Schwarzschiefer" der Monte Narba-Formation in der Gerrei-Mulde in das
unterste Unterdevon (Gedinne) ein.

In der Gerrei-Mulde gehen die Oberen Schwarzschiefer konkordant in Kie-
selschiefer und Kalke (Riu Molas-F.) über, in der Sarrabus-Mulde werden
diese von Konglomeraten und klastischen Sedimenten überdeckt. In beiden

? Devon	Obere Kalksteine mit klastischen Zwischenlagen		500 m
Ludlow			
	Oberer Schwarzschiefer	Sb-W-Erze	10 m
	Obere Porphyroide		5 m
Wenlock	Untere Kalksteine und Kalkschiefer		80 m
	Untere Schwarzschiefer		30 m
Llandovery			
	Sandige Schiefer und Sandsteine		120 m
Ashgill	Untere Porphyroide		- 200 m
Caradoc			
- - - - Diskontinuität - - - -			

Tab. 24: Schematische Stratigraphie der Region Villasalto-Ballao /Pro-
vinz Gerrei - Sardinien nach MAUCHER (1976).

Hangendserien sind Diabase und Tuffe verbreitet. Die Unteren Schwarzschiefer enthalten klastische und vulkanische Einschaltungen. Der Übergang von der oberordovizischen, klastischen Brecca-Formation (Grauwacken mit vulkanogenem Einfluß) zur silurischen Monte Narba-Formation wird von einer Abfolge aus relativ konstanter Chert-Sedimentation gebildet. Eine Wechselfolge von Karbonat-reichen Chertsedimenten ("kalkiger Porzellanit", "kieseliger Kalk") des obersten Ordoviziums geht an der Wende zum Silur über in kohlig-bituminös betonte, mehr tonreiche Lagen ("Schwarze Porzellanite") der Monte Narba-Formation (GREILING, 1977). Im Liegenden des Oberen Schwarzschiefer-Horizontes mit den Sb-W-Vererzungen treten lokal Porphyroidlagen (geschieferte, serizitisierte Metaquarzporphyre) auf, die von MAUCHER (1979) aus einem ehemaligen submarinen Vulkanismus abgeleitet werden. Von GREILING (1977) werden diese vulkanischen Zwischenlagen als grau-grüne Schiefer (Lagen aus serizitisierten Feldspäten, Kalzitkörner, Quarze mit magmatischen Korrosionsbuchten) beschrieben, die aus ehemaligen Tuffiten abzuleiten sind.

Innerhalb der Schwarzschiefer werden helle Porzellanite beschrieben, die ausschließlich aus Quarz bestehen, wobei 40 % aus kieseligen Fossilresten aufgebaut sind (GREILING, 1977).

Die modale Zusammensetzung der Schwarzschiefer entspricht der von "kieseligen Schwarzschiefern", "schwarzen Porzellaniten" und "Cherts" (GREILING, 1977):

30.0 - 70.6 %	Quarz
1.2 - 10.7 %	Organischer Kohlenstoff
22.3 - 67.7 %	Schichtsilikate

Die Erzparagenese der Sb-W-Lagerstätte bilden Antimonit, Scheelit und etwas framboidaler Pyrit. Der Scheelit ist an dünne Karbonat-Zwischenlagen gebunden. Es treten zwei Vererzungstypen auf: Konkordante Erzlagen und -linsen und diskordante Gangmineralisationen, wobei die konkordanten Vererzungen den überwiegenden Teil ausmachen (MAUCHER, 1965). Die Vererzung tritt bevorzugt entlang von stratigraphischen Kontakten (Porphyroid/Schwarzschiefer oder Karbonat/Schwarzschiefer) auf. Die Hauptvererzung tritt im Bereich der Porphyroid-Einschaltungen oder im Hangenden dieser auf. Heute sind die Schwarzschiefer mit den Vererzungen durch tektonische Ereignisse (hauptsächlich der variskischen Phase) deformiert.

Die Erzlager sind verfaltet und in Linsen zerschert, spiegeln aber in Nischen, von der tektonischen Spannung weniger beeinflusst, die primären synsedimentären Strukturen (wie z.B. rhythmische Wechsellagerung von Graphit, Kalzit und Antimonit, Kreuzschichtung, synsedimentäre Diskordanzen wieder; MAUCHER, 1979).

Nach den Untersuchungen von ANGERMEIER (1964) und MAUCHER (1965) wird das Sb-W-Vorkommen von Villasalto auch heute noch in der Literatur als synsedimentäre Bildung interpretiert. Die Erzzufuhr steht genetisch im Zusammenhang mit obersilurischem Vulkanismus. "Sie erfolgte durch hydrothermale Lösungen ins Meer, wobei die Anreicherung an organischer Substanz in den Sedimenten auf die Vergiftung des Meerwassers durch diese Lösungen, die Bildung des Scheelits auf ihre Reaktion mit den Kalzit-zwischenschaltungen zurückzuführen sind" (MAUCHER, 1979).

Eine Bestätigung dieses Genese-Modells haben die S-Isotopenuntersuchungen an Antimoniten und Pyriten von CARMIGNANI et al. (1978) geliefert. Der mittlere ^{34}S -Wert von 11 Antimonit-Proben der Lagerstätte Villasalto liegt im Bereich des Nullpunktes (Min: -3.62, Max: +3.43) und deutet damit auf magmatisch-hydrothermalen Ursprung hin. Die ^{34}S -Daten der Pyrite (von +14.48 bis +25.55) dagegen weisen auf eine organogen-sedimentäre Bildung hin (CARMIGNANI et al., 1978).

7.1.3. Zur Geochemie der Schwarzschiefer

Die geochemische Zusammensetzung der Apuaner Schwarzschiefer ist vergleichbar mit der Zusammensetzung der Monte Narba-Schwarzschiefer von Sardinien. Trotz der vorhandenen Unterschiede (z.B. im SiO_2 - oder Al_2O_3 -Gehalt) besteht eine, gegenüber sonstigen größeren geochemischen Variationen unter anderen Schwarzschiefervorkommen der Erde, relativ gute geochemische Ähnlichkeit beider Vorkommen. (Tab.25, S.138).

Die Schwarzschiefer der Monte Narba-Formation sind gegenüber den Apuaner Schwarzschiefern generell Karbonat-reicher, aber Fe_2O_3 -ärmer. Der Glühverlust beider Schiefervorkommen liegt in vergleichbarer Größenordnung, wobei in den Apuaner Schiefen der höhere Sulfidanteil, in den sardinischen Gesteinen dagegen der Karbonatgehalt den maßgeblichen Faktor bildet.

Mit dem höheren Karbonatanteil sind auch die höheren Gehalte an V, Ba

und Sr in den sardinischen Schwarzschiefern zu korrelieren. Ein charakteristischer Unterschied beider Abfolgen besteht im Blei- und Zinkgehalt. Während in den Apuaner Schwarzschiefern Pb-Vormacht herrscht, ist in den sardinischen Schwarzschiefern das Zn in deutlich höheren Gehalten als das Blei vorhanden (Apuaner Schwarzschiefer: 108 ppm Pb, 18 ppm Zn - Monte Narba-Schwarzschiefer: 39 ppm Pb, 105 ppm Zn; Durchschnittswerte). Im Vergleich der Cr- und V-Verteilung sind die Apuaner Schwarzschiefer Cr-, die sardinischen Schwarzschiefer V-betont. Ein charakteristisches Merkmal der Apuaner Schwarzschiefer sind die hohen Ni-Gehalte, die zwar niedriger sind als zum Beispiel die Ni-Gehalte von anderen Schwarzschiefern (s. Tab. 26, Graptolithenschiefer C, D), generell aber als überhöht erscheinen. Auf diese Ni-Verteilung wird in einem späteren Abschnitt im Rahmen der Untersuchungen zur Sb-Verteilung in den kristallinen Serien (Kap. 8) gesondert eingegangen.

Im Vergleich mit anderen Schwarzschiefern und Durchschnittsschiefern (vgl. Tab. 26, S. 139) liegen die Co- und auch die Cu-Konzentrationen bei der Schwarzschieferformationen in der Größenordnung wie sie bei TUREKIAN (1972) und JANDA & SCHROLL (1960) mit 10-20 ppm Co bzw. 30-50 ppm Cu angegeben sind.

Unterscheidendes gemeinsames Merkmal der Apuaner- und Monte Narba-Schwarzschiefer gegenüber den Vergleichsdaten sind die relativ hohen Ba-Gehalte von 1800 bis 2500 ppm dieser Gesteine. Sie sind wenigstens um das Doppelte überhöht.

Im Vergleich einer Zuordnung zu den in Tab. 26 aufgeführten Gesteinen können die Schwarzschiefer der Monte Narba-Formation durch ihre V- und Zn-Konzentrationen geochemisch in die Nähe der permischen Mansfelder-Kupferschiefer, die der Apuaner-Schwarzschiefer durch ihre höheren Cr- und Ni-Gehalte in den Bereich der silurischen Graptolithenschiefer Thüringens gestellt werden.

Die Schwarzschiefer der Apuaner Abfolge besitzen in dem hier untersuchten Profilabschnitt einen mittleren Sb-Gehalt von 11 ppm, die zum Vergleich herangezogenen nicht vererzten silurischen Schwarzschiefer von SW- und SO-Sardiniens einen durchschnittlichen Gehalt von 5 ppm Sb. Die geochemischen Untersuchungen an den Schwarzschiefern der Monte

	Schwarzschiefer Apuaner Alpen (Silur)		Schwarzschiefer Sardinien (Silur)	
SiO ₂	58.23	38.70-76.89	61.35	49.12-79.00
Al ₂ O ₃	13.55	5.46-20.11	16.49	10.16-25.08
Fe ₂ O ₃	11.09	3.11-37.12	4.06	0.64- 8.31
MgO	1.47	0.46- 2.21	1.34	0.71- 3.83
CaO	0.38	0.18- 0.75	1.27	0.04- 3.86
Na ₂ O	0.91	0.12- 1.40	0.59	0.08- 1.96
K ₂ O	3.52	1.56- 5.27	3.10	1.59- 4.96
TiO ₂	0.58	0.30- 0.90	0.65	0.39- 1.03
P ₂ O ₅	0.29	0.01- 0.87	0.21	0.01- 0.61
MnO	0.40	0.01- 1.80	0.10	0.01- 0.73
G.V.	9.64	6.14-11.25	10.39	4.70-13.70
Summe	100.06		99.55	
V	126	48- 300	830	250- 1509
Cr	193	126- 380	115	54- 211
Co	19	8- 53	12	3- 25
Ni	214	60- 404	63	21- 141
Cu	56	44- 70	49	15- 100
Zn	18	39- 105	105	8- 363
Rb	162	73- 239	135	69- 230
Sr	38	1- 130	104	18- 332
Y	50	20- 68	As 19	3- 54
Zr	101	1- 221	111	71- 179
Sb	11	1- 34	5	0.3- 16
Ba	1806	603- 3707	2504	596- 5500
Pb	108	38- 177	39	9- 67

Tab. 25: Durchschnittschemismus und Variation der silurischen Schwarzschiefer der Apuaner Abfolge nördlich von Levigliani (Probenanzahl = 5) und von SW- und SO-Sardinien (CARMIGNANI et al., 1978; Probenanzahl = 9). Hauptelementgehalte in % - Spurenelementgehalte in ppm.

	A	B	C	D	E	F	G	H
V	126	830	1400	850	877	389	336	130
Cr	193	115	190	208	n.b.	211	149	90
Co	19	12	77	62	86	49	10	19
Ni	214	63	1030	3060	147	51	63	68
Cu	56	49	325	187	25700	202	33	45
Zn	18	105	20	38	9600	n.b.	35	95
As	n.b.	19	n.b.	n.b.	n.b.	25	28	13
Rb	162	135	n.b.	n.b.	n.b.	283	n.b.	140
Sr	48	104	70	226	n.b.	419	140	300
Y	50	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	35
Zr	126	111	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	81	160
Sb	18	5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	3.8	1.5
Ba	1860	2504	573	1110	n.b.	830	975	580
Pb	108	39	23	32	6100	101	19	20

A: Schwarzphyllite (Silur), Levigliani / Apuaner Alpen, n = 5

B: Schwarzphyllite (Silur), S-Sardinien (CARMIGNANI et al., 1978), n = 9

C: Graptolithenschiefer, unt.Kieselschieferhorizont (Silur), Thüringen (SZUROWSKI, 1958 in: RÖSLER & LANGE, 1976)

D: Graptolithenschiefer, ob.Alaunschieferhorizont (Silur), Thüringen (in: RÖSLER & LANGE, 1976)

E: Mansfelder Kupferschiefer (Perm), SE-Harz (KNITZSCHKE, 1965 in: RÖSLER & LANGE, 1976)

G: Graphite, weltweit (JANDA & SCHRÖLL, 1960), n = 104

H: Durchschnittsschiefer (TUREKIAN, 1972)

F: Schwarzschiefer (SPENCER, 1966 in: RÖSLER & LANGE, 1967)

Tab.26 : Mittlerer Spurenelementgehalt der silurischen Schwarzschiefer aus der Apuaner Abfolge und von Sardinien im Vergleich zu anderen silurischen Schiefen.

Narba-Formation von CARMIGNANI et al.(1978) zeigen, daß der Sb-Gehalt in den Bereichen ohne Sb-Vererzung, trotz Zugehörigkeit zum gleichen stratigraphischen Horizont, in der Größenordnung normaler Sb-Gehalte von Durchschnittsschiefern liegt.

In diesem Zusammenhang sei auf das Phänomen von sogenannten "horizont-gebundenen Gangvererzungen" hingewiesen, die in Nachbarschaft der Sb-W- und Hg-Vererzungen von Sardinien und der Apuaner Alpen auftreten. Im südlichen Abschnitt der Apuaner Alpen sind zahlreiche Vorkommen von polymetallischen Gangvererzungen mit Fahlerz, Bleiglanz und Zinkblende beschrieben (z.B. Vorkommen von Argentiera dell Bottino), denen eine Horizontbeständigkeit auf große Distanzen (DESSAU, 1974; BERGMANN, 1969; CARMIGNANI et al., 1972) zu eigen ist.

Im Bezirk Sarrabus-Gerrei kommen neben den Sb-W- Mineralisationen Buntmetallvererzungen vor, die zum überwiegenden Teil ebenfalls an die Schwarzschiefer gebunden sind. Die Vorkommen von "Vena nord" und "Vena sud" bilden "schichtgebundene Gänge" (Silbersulfoantimoniden, Bleiglanz, Zinkblende) im Liegend-Bereich der Schwarzschiefer. Nach den Untersuchungen von GREILING (1977) treten Vererzungen nur in dem Bereich der Schwarzschiefer auf, für den gleichzeitig auch vulkanische Aktivitäten nachweisbar sind.

7.2. Porphyroide

Im stratigraphischen Verband mit den Hg-Vererzungen der Apuaner Abfolge liegen in lateraler Verzahnung Schwarzschiefer, porphyrische Schiefer und Porphyroide vor. Im Liegenden der Sb- und W-vererzten Oberen Schwarzschiefer-Abfolge des Sarrabus-Gerrei sind ebenfalls Porphyroide beschrieben (ANGERMEIER, 1964; MAUCHER, 1965; GREILING, 1977).

Porphyroide sind auch aus dem Ost- und Südalpenraum bekannt. Hier stellen sie auf Grund ihrer Horizontbeständigkeit und weiten Verbreitung häufig einen lithologischen Leithorizont des Altpaläozoikums dar. Weiter kennt man Porphyroide aus altpaläozoischen Gesteinsabfolgen der Montagne Noire, der Karpaten, Griechenlands und der Türkei im Zusammenhang mit Vorkommen vom Typ der Sb-W-Hg-Vererzungen.

Diese Porphyroide werden heute allgemein als die metamorphen Äquivalente eines sauren Vulkanismus interpretiert und als mögliche direkte oder indirekte Erzbringer der Sb-W- und Hg-Mineralisationen in Betracht gezogen.

7.2.1. Apuaner Abfolge

Die Porphyroide der Apuaner Abfolge sind, wie bereits beschrieben, silurischen Alters und stehen in Assoziation mit Schwarzschiefern und den Chlorit-Serizit-Schiefern, die beide lokal Zinnober-Vererzungen aufweisen. In dem Profil dieser Arbeit sind die silurischen Porphyroide der Buti-Gruppe (definiert nach BAGNOLI et al., 1979) im Liegenden und Hangenden von Schwarzschiefern begrenzt. In diesem Teilausschnitt liegen überwiegend porphyrische Schiefer vor, die als tuffitische Derivate der eigentlichen Porphyroide im Liegenden gelten (GIGLIA, 1967).

Die eigentlichen Porphyroide haben gneisartigen Charakter, sind von heller, lauchgrüner Farbe und bilden deckenartige Lagen oder linsenförmige Zwischeneinschaltungen. BONATTI (1938) erkannte bereits die Zugehörigkeit dieser Gesteine zu den Porphyroiden. Die porphyrischen Schiefer sind dagegen von dunkelgrauer Farbe und können auf Grund ihrer charakteristischen Ausbildung mit dunklen mm-großen Quarzeinsprenglingen als direkte Abkömmlinge der Porphyroide, als deren Tuffe betrachtet werden. Auf Grund der metamorphen Überprägung ist es nicht einfach, diese porphyrischen Schiefer in ihrer Natur auf Anhieb zu er-

kennen. In der Nachbarschaft konnten jedoch bei Fociomboli in Metatuffen hakenförmige Bruchstücke nachgewiesen werden, die für Glastuffe typisch sind (GIGLIA, 1967).

Die hellen, lauchgrünen Porphyroide zeigen im Dünnschliff die Merkmale, die in den vergleichbaren Porphyroiden der Ostalpen von der Autorin (MÜLLER, 1979) beschrieben worden sind. In einer feinkörnigen granoblastischen Matrix aus Quarz, Feldspat und Hellglimmern liegen schieferungsparallel, 0.4 - 3.0 mm große porphyrische Einsprenglinge. Diese bestehen aus Quarz, Kalifeldspäten, Plagioklasen und Schachbrett-Albiten. Qz-Einsprenglinge bis 4 mm Ø weisen durch magmatische Korrosionserscheinungen (Buchten und Schläuchen) auf die magmatische Herkunft hin (BERGMANN, 1969).

Bei Piastrone erreichen die Porphyroide eine Mächtigkeit von 40 m (BERGMANN, 1969). Im Profil dieser Arbeit beträgt die Gesamtmächtigkeit der Buti-Gruppe mit Schwarzschiefern, Karbonat-Einschaltungen und porphyrischen Schiefern etwa 100-120 m. Andersort wird die Buti-Gruppe bis zu 160 m mächtig.

Innerhalb der Gesteinsabfolge im Liegenden der Schwarzschiefer und Porphyroidesindden Unteren Phylliten (Filladi inferiori) geringmächtige Zwischenlagen von gneisartigem Charakter eingeschaltet. Diese Gesteine werden in der Literatur als "lame di gneiss albitici" (GIGLIA, 1966) und als "Albit-Porphyroblasten-Schiefer" (BERGMANN, 1966) bezeichnet. Diese ersten Zwischenlagen innerhalb der Filladi inferiori können als die Vorläufer für den später massiv einsetzenden sauren Vulkanismus im Silur gelten. Das Alter der Filladi inferiori ist auf den Zeitraum Ordovizium-Mittelsilur (BAGNOLI et al., 1979) oder später enger auf den Zeitraum Caradoc-Llandeilo eingegrenzt (TONGIORGIO & BAGNOLI, 1981).

7.2.2. Ost- und Südalpen

Im Altkristallin der Ost- und Südalpen sind Porphyroide weit verbreitet und stehen häufig in Assoziation mit Sb-W- und Hg-Vererzungen, die dem Altpaläozoikum zugerechnet werden.

Die Untersuchungen von HEINISCH (1980) haben zur Unterscheidung von zwei Porphyroidtypen geführt. Dies sind zum einen die subaerischen Ignimbri-

te, kristallreich, bimsführend und mehrere 100 m mächtig (z.B. im Eisenerzer Raum, max. bis 440 m mächtig) und zum anderen die Porphyroide der Quarzphyllit-Gebiete (Martell-Tal, Thurntal, Brixen), die generell geringmächtige Zwischenlagen (im 10-er Meterbereich) innerhalb von feinklastischen Sedimenten bilden. Der kontinuierliche Übergang der geringmächtigen Porphyroid-Zwischenlagen zu den feinklastischen Gesteinen deutet auf Ablagerungsbedingungen unter marinen Verhältnissen hin.

In den weniger metamorphen Gebieten, wie z.B. im Kitzbühler Raum, sind noch deutliche magmatische Reliktstrukturen in den Porphyroiden erhalten; der Ignimbritcharakter dieser Gesteine steht hier außer Zweifel (HEINISCH, 1980). In den höher metamorphen Gebieten sind die sauren Vulkanite meist vollständig rekristallisiert. Diese Porphyroide bilden weiße bis lauchgrüne, 10 bis 15 m mächtige Gesteinspakete, die im Rahmen ihrer Nebengesteine als Geländehärtlinge heraustreten. Die Porphyroide besitzen auf Grund des Bruches und großer Härte gneisähnlichen Charakter. Im Dünnschliff erweisen sich die porphyrischen, 1 bis 3 mm großen Einsprenglinge als Kalifeldspäte und Quarz, Plagioklase (An bis 20) und Schachbrett-Albite. Der Anteil der porphyrischen Einsprenglinge beträgt in der Regel nicht mehr als 15 Flächen-%. Die rekristallisierte Grundmasse besteht aus einem Mosaikgefüge aus Quarz, Albit, Hellglimmer und Chlorit. Die Gesteine zeigen ein ausgeprägtes Parallelgefüge mit auf den Schieferungsflächen angereicherten Glimmermineralen. Teilweise sind die Feldspäte der Porphyroblasten vollständig serizitisiert. Andere Porphyroblasten werden aus einem Quarz-Albit-Pflaster aufgebaut und sind von einem glimmerreichen Saum umgeben. Die Akzessorien sind Biotit, Kalzit, Apatit, Titanit, Rutil, Epidot, Zoisit, Turmalin, Opakerz und Turmalin. Die Korngrößen der Matrixbestandteile liegen in der Größenordnung zwischen 0.05 und 0.12 mm Durchmesser. Die Korngrößenunterschiede zwischen Einsprenglingen und Matrixmineralen sind ein zusätzlicher Hinweis auf eine vulkanische Herkunft dieser Gesteine.

Nach den eigenen Untersuchungen von Porphyroiden in den Ostalpen (MÜLLER, 1979) sind diese Porphyroide vom geringmächtigen Typ sowohl von der makroskopischen Erscheinung wie auch vom Dünnschliffbild her sehr gut mit den Porphyroiden der Apuaner Abfolge zu parallelisieren.

Das Alter der Porphyroide im Eisenerzer Raum konnte mit Hilfe von Conodonten- und Crinoidenfunden in Karbonatabfolgen im Liegenden und

Hangenden der Porphyroide auf den Zeitraum Caradoc/Ashgill bis unteres Ashgill festgelegt werden. Die weitverbreiteten Porphyroid-Vorkommen der Ost- und Südalpen können heute als lithologischer Leithorizont für das ausgehende Ordovizium bis Silur gelten.

Die altpaläozoischen Gesteinsabfolgen im Liegenden der Porphyroide bilden im Ost- und Südalpenraum Phyllite und Quarzite mit Einschaltungen von Marmorbänken und vor allem auch Metabasiten (wie z.B. die 1000 m mächtigen Wildschönauer Schiefer). Mit dem Einsetzen des sauren Vulkanismus ist in den überwiegenden Fällen ein Fazieswechsel verbunden: die klastisch-betonte Sedimentation geht allmählich in eine kieselige bis karbonatreiche Abfolge über. Im Devon erfolgt dann mächtigere Karbonat-sedimentation mit erneut einsetzendem basischen Vulkanismus.

7.2.3. Sardinien

Auf Sardinien wurden keine eigenen Untersuchungen zu den Porphyroid-Vorkommen durchgeführt. Wie bereits im Zusammenhang mit der Sb-W- Vererzungen Villasalto beschrieben, werden die Porphyroide in Nachbarschaft der Vererzungen als die Erzbringer in Betracht gezogen (MAUCHER, 1965). In Nachbarschaft dieser Vererzungen kommen Porphyroide in der ordovizischen San Vito-Formation vor. In der Lagerstättenprovinz des Sarrabus-Gerrei wurde an verschiedenen Lokalitäten das Alter von Kalkknollen im Hangenden von Porphyroiden (Porphyroide vom Typ C₃) durch Cystoideen- und Conodontenfunde mit Caradoc-Ashgill bestimmt (HELMCKE & KOCH, 1974). Auf diese Porphyroid-Vorkommen folgen im Hangenden klastische helle Quarzite, die in Tonschiefer mit Karbonatlinsen übergehen. Mit sedimentärem Übergang folgt im tiefsten Silur (Datierung von GREILING, 1977) die euxinische Abfolge der Monte Narba-Formation mit Kiesel- und Schwarzschiefern. Im Oberen Schwarzschiefer-Horizont treten an der Liegendgrenze, zum Teil im Kontaktbereich zur Vererzung, erneut geringmächtige Porphyroidlagen auf. Diese Vorkommen werden von ANGERMEIER (1964), MAUCHER (1965) und GREILING (1977) in einen genetischen Bezug zu den Sb-W- und Buntmetallvererzungen in den Monte Narba-Schwarzschiefern gestellt.

7.2.4. Zur Geochemie der Porphyroide

Die Porphyroide der Apuaner Abfolge werden geochemisch mit den Porphyroiden der Ost- und Südalpen verglichen.

In der Apuaner Abfolge können die Porphyroide der Filladi inferiori-Einheit von den Porphyroiden der silurischen Buti-Gruppe auch auf geochemischem Weg voneinander ausgehalten werden. Nach Lage der Porphyroide in unterschiedlichen Klassifikationsdiagrammen für magmatische Gesteine (s. Abb. 45, 46 und Tab. 27) können die Porphyroide als die metamorphen Äquivalente von Daziten (Porphyroide der Filladi inferiori-Einheit) und von Rhyolithen Alkalirhyolithen (Porphyroide der Buti-Gruppe) gelten. Diese Ergebnisse weisen auf eine geochemische Differenzierung der Porphyroide von Daziten in der älteren Abfolge zu Rhyolithen und Rhyodaziten in der jüngeren silurischen Buti-Gruppe hin.

Im Streckeisen-Diagramm werden die Porphyroide der Apuaner Abfolge mit den Porphyroiden aus dem Alpenraum verglichen. Danach liegen die Gesteine der Apuaner Abfolge gemeinsam mit dem überwiegenden Anteil der Porphyroide aus dem Alpenraum im Feld für Alkali-Rhyolithe (Abb. 45). Die Porphyroide der Ost- und Südalpen setzen sich nach den Untersuchungen von HEINISCH (1980) zu 56 % aus Alkali-Rhyolithen, zu jeweils 18 % aus Rhyolithen und Rhyodaziten und zu 5 % aus Daziten zusammen. Wie der überwiegende Teil der Porphyroide aus den Quarzphyllit-Gebieten der Ost- und Südalpen besetzen auch die Porphyroide der Apuaner Abfolge im Streckeisen-Diagramm das Feld für Alkali-Rhyolithe.

Apuaner Porphyroide	1 K_2O/SiO_2	2 Alk./SiO ₂	3 A-Q-P	4 A-F-M
Buti-Einheit n = 4	Rhyolithe, Toscanite	Alkalirhy., Rhyolithe, Dazite	Alkalrhy- olithe	Kalkal- kali-Gest. Qz-Kera- tophyre
Fillardi infe- riori-Einheit n = 2	Dazite	Dazite	Quarz- Granite	

Tab. 27: Zuordnung der Porphyroide nach Klassifikationsdiagrammen für magmatische Gesteine. (1 = PECCERILLO & TAYLOR (1976); 2 = GROHMANN (1981), 3 = Streckeisen-Diagramm; 4 = A-F-M- Diagramm, s. Abb. 46)

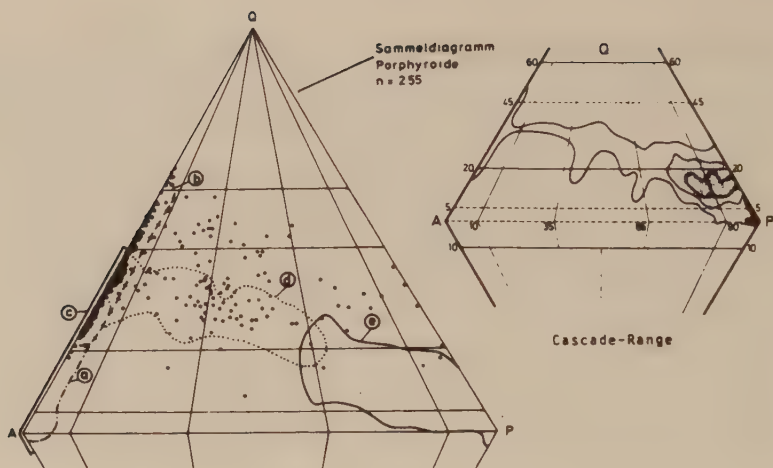


Abb. 45 a: Sammeldiagramm der Porphyroide der Ost- und Südalpen im Literaturvergleich von HEINISCH (1980). a) Keratophyre der Südl. Saualpe (Hurler, 1972); b) Quarzkeratophyre der Karawanken (Loeschke, 1977); c) devonische Keratophyre des Lahn-Dill-Gebietes (Flick, 1977); d) Rhyolithformation; e) Andesitformation der chilenischen Anden (Pichler & Zeil, 1970); High Cascade-Range (Rittmann, 1973).

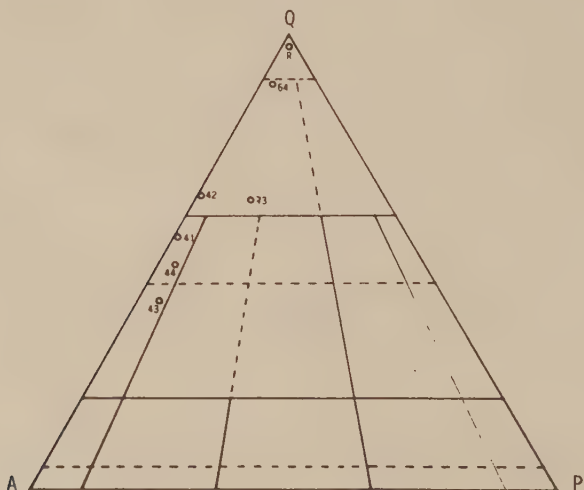


Abb. 45 b: Porphyroide der Apuaner Abfolge im Streckeisen-Diagramm. Normativer Mineralbestand berechnet nach der CIPW-Norm. Probenbezeichnungen wie in Abb. 46. R: Serizit-Quarzit von Ripa (Hg-Lagerstätte).

- s: Differentiationstrend der Skaergard-Intrusion/Grönland (WAGNER&DEER, 1939)
- t: Differentiationstrend Thingmuli-Vulkan/Island (CARMICHAEL, 1964)
- k: Differentiationstrend von Kalkalkaligesteinen - Kaskaden, Aleuten, Neuseeland (RINGWOOD, 1975)
- a₁: Quarzkeratophyre/Karawanken (LOESCHKE, 1977) - Südalpen
- a₂: Schwerpunkt-Verteilung der 255 Porphyroide der Ost- und Südalpen (HEINISCH, 1980)
- a₃: Keratophyre/Südl. Saualpe- Ostalpen (HURLER, 1972)

(Literatur zitiert in HEINISCH, 1980.)

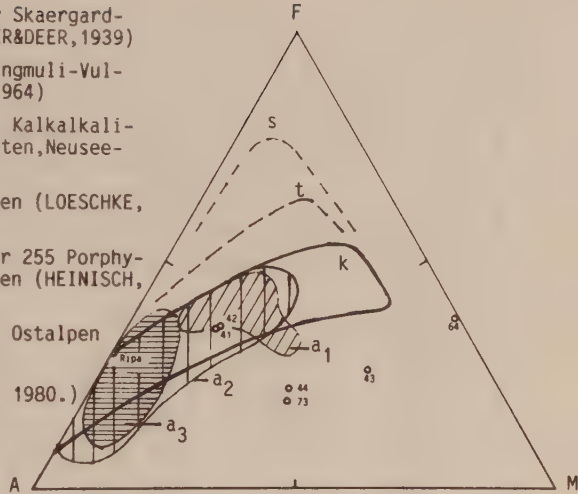


Abb. 46: Porphyroide der Apuaner Abfolge im AFM-Diagramm. Zum Vergleich sind weitere Porphyroid-Vorkommen aus den Ost- und Südalpen und typische Differenzierungstrends magmatischer Gesteine eingetragen. Porphyroide der Buti-Einheit: Nr. 41-44, der Filladi inferiori-Einheit: Nr. 64, 73; Serizit-Quarzit des Hg-Vorkommens: Ripa.

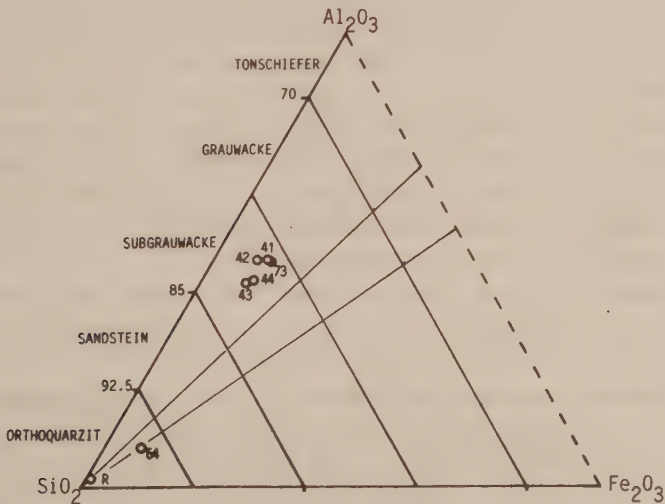


Abb. 47: Porphyroide der Apuaner Abfolge im Klassifikationsdiagramm für klastische Gesteine von MOORE & DENNEN (1970). Probenbezeichnung wie in Abb. 46.

	Porphyroide Apuaner Alpen		Porphyroide Ost-/Südalpen	
SiO ₂	70.34	69.91-70.85	71.19	53.05-83.98
Al ₂ O ₃	14.58	13.58-15.61	14.89	9.05-20.71
Fe ₂ O ₃	3.03	2.53- 3.68	3.41	0.41-12.38
MgO	1.06	0.75- 1.26	1.30	0.01- 6.22
CaO	0.63	0.35- 0.97	1.36	0.04- 7.02
Na ₂ O	1.81	0.28- 2.78	2.64	0.01- 7.52
K ₂ O	5.24	4.23- 6.91	4.28	0.41-10.74
TiO ₂	0.43	0.37- 0.47	0.44	0.03- 1.40
P ₂ O ₅	0.17	0.13- 0.20	0.19	0.01- 0.56
MnO	0.07	0.01- 0.15	0.06	0.01- 0.23
G.V.	2.70	2.36- 3.18	n.e.	0.74- 7.90
V	27	23 - 32	50	1 - 168
Cr	68	1 - 111	30	1 - 226
Co	7	7 - 7	n.b.	
Ni	249	6 - 555	25	2 - 56
Cu	17	1 - 35	21	3 - 61
Zn	500	55 - 500	46	1 - 262
Rb	163	134 - 185	153	37 - 295
Sr	74	24 - 131	130	1 - 932
Y	49	45 - 58	47	31 - 67
Zr	168	144 - 183	249	45 - 415
Ba	2133	1663 - 2644	n.b.	-
Pb	205	74 - 593	23	6 - 85

Tab.28 : Mittlere chemische Zusammensetzung der Porphyroide der Apuaner Abfolge und der Ost- und Südalpen im Vergleich. Apuaner Abfolge: Probenanzahl = 4, Buti-Einheit; Ost- und Südalpen: Probenanzahl = 255 (Nördliche Grauwackenzone/Ostalpen: Radmer n = 66, Kitzbühel n = 48, Eisenerz n = 36, Veitsch n = 17, Dienten n = 5; Südalpen: Brixen n = 15; Karnische Alpen: Comelico n = 33; Ostalpin: Martell n = 12, Thurntaler n = 23 von HEINISCH, 1980). n.e. = Durchschnittswert nicht errechnet, liegt in der Größenordnung des G.V. der Apuaner Porphyroide; Hauptelemente in % - Spuren in ppm.

Im Vergleich zu Porphyroiden und Quarz-Keratophyren der Ost- und Südalpen liegen einige Porphyroide der Apuaner Abfolge im AFM-Diagramm parallel verschoben zur Schwerpunktverteilung der von HEINISCH (1980) untersuchten Porphyroide. Diese Gesteine haben einen relativ höheren Anteil an der Mg-Komponente. Die hangenden Porphyroide (Nr.41,42) liegen dagegen im Schwerpunktfeld der Porphyroide der Ost- und Südalpen und damit auch innerhalb des Feldes typisch für Kalkalkali-Gesteine K, nach RINGWOOD (1975), Abb.46.

Die Porphyroide der Apuaner Alpen besitzen K-Vormacht. Im Diagramm für klastische Gesteine nach MOORE & DENNEN (1970) liegen die Projektionspunkte der Apuaner Porphyroide eng beisammen im Feld für Subgrauwacken. Durch die K-Vormacht der Gesteine sind sie allerdings wie die quarzitischen und phyllitischen Nebengesteine der Apuaner Abfolge dem Chemismus nach zu den Arkosen zu stellen (s. Abb.47).

Gegenüber der Mehrzahl der Porphyroide der Ost- und Südalpen ist in den oberen Porphyroiden der Apuaner Abfolge, den Porphyroiden der Buti-Einheit, der klastische Anteil der Gesteine mehr betont. Dies wurde eingangs bereits erwähnt, in dem diese Porphyroide als die arkosischen Derivate der sauren Vulkanite (tuffitische Derivate der eigentlichen Porphyroide im Liegenden) bezeichnet worden sind. Im durchschnittlichen Chemismus macht sich dieser Einfluß durch einen gegenüber den Porphyroiden der Ost- und Südalpen höheren durchschnittlichen K_2O - und niedrigeren Na_2O - und CaO -Gehalt der Porphyroide der Buti-Einheit (vgl. Tab.28) bemerkbar. Im übrigen ist der Hauptchemismus beider Porphyroid-Gruppen ausgezeichnet miteinander zu parallelisieren. Im Spurenchemismus dagegen wird anhand der hohen Cr, Ni, Pb und Zn-Gehalte der Porphyroide der Buti-Einheit ein ganz klarer Unterschied zu den Porphyroiden der Ost- und Südalpen deutlich. Diese hohen Werte, speziell die Ni-Werte, sind auch ein Kennzeichen der klastischen Metagesteine der gesamten Apuaner Abfolge des hier aufgenommenen Profils. Im Zusammenhang mit diesen außergewöhnlich hohen Ni-Werten, den hohen Cr, Pb und Zn-Werten sind die Hg-Vererzungen innerhalb von benachbarten Abfolgen derselben stratigraphischen Gesteinsabfolge zu sehen.

Die hohen Ni-Gehalte in den Gesteinen der Apuaner Abfolge sind ein herausragendes geochemisches Merkmal dieser Serie. Auch die porphyrischen Schiefer, die geochemisch den Porphyroiden der Ost- und Südalpen sehr ähnlich sind, weisen deutlich überhöhte Ni-Konzentrationen auf. Das Element Ni ist ein häufiges und auch typisches Element in ultramafischen Magmatiten.

In stratigraphischer Nachbarschaft zu dem bearbeiteten Profil dieser Untersuchung kommen im Valle del Giardino Metabasite vor. Diese werden von TONGIORGIO & BAGNOLI (1981) in den liegenden Bereich der Filladi inferiori-Einheit gestellt und haben demnach ein etwas höheres Alter (unteres bis mittleres Ordovizium) als die vermutlich oberordovizische Abfolge des hier bearbeiteten Profils.

Das Vorkommen von Metabasiten in Nachbarschaft des Profils kann als Hinweis auf ein magmatisches Ereignis gedeutet werden, das für die erhöhten Ni-Gehalte in den Gesteinen der Apuaner Abfolge verantwortlich gemacht werden kann.

In den Porphyroiden der Filladi inferiori-Einheit sind keine Sb-Gehalte größer 1 ppm nachzuweisen. Die porphyrischen Derivate im Verband der silurischen Schwarzschiefer der Buti-Einheit besitzen mit Ausnahme einer untersuchten Probe keine Sb-Spuren größer 1 ppm. Die eine Ausnahme enthält 28 ppm Sb und gleichzeitig überhöhte Gehalte an Pb und Zn.

Auf die Sb-Verteilung im Profil der Apuaner Abfolge und ihre genetische Bedeutung wird im Zusammenhang mit der Sb-Verteilung aller in dieser Arbeit untersuchten kristallinen Gesteine in Kap.8 eingegangen.

7.3. Hg-Vererzung in Weißen Quarziten

Im Gefolge der Untersuchungen von potentiellen Sb-Muttergesteinen wurden die alten Halden der Hg-Lagerstätte Ripa begangen. Die Zinner-Vererzungen treten in weißen Serizit-Quarziten auf. Die Lagerstätte wurde zuletzt von BERGMANN (1969) näher bearbeitet. Die Gesteinsabfolge wird auf Grund der lithologischen Ähnlichkeit mit den Serien der Buti-Einheit stratigraphisch parallelisiert.

Der Anlaß für die folgenden Überlegungen zu Hg-Vererzungen in Weißen Quarziten ergab sich aus der auffallenden lithologischen Ähnlichkeit von

- Hg-vererzten Serizit-Quarziten von Ripa / Apuaner Alpen
- Hg-vererzten Serizit-Quarziten ("Erzquarzit") von Stockenboi / Österreich
- Hg-vererzten Serizit-Quarziten von Emirli / Türkei
- Serizit-Quarziten vom Campo-Kristallin (Ostalpin) / Ostalpen
- Hg-vererzte weiße Quarzite von Almadén / Spanien

und der mehr oder weniger identischen Alterszuordnung dieser Gesteine zum Grenzbereich Ordovizium/Silur. Mit Ausnahme der hier vorgestellten Quarzite aus dem Campo-Kristallin der Ostalpen, sind all diese quarzistischen Gesteine mit Zinner vererzt. Die Zinner-Vorkommen aller oben aufgezählten Lokalitäten werden von den jeweiligen Bearbeitern genetisch zum Typ der synsedimentären Vererzungen gezählt. Die Herkunft des Hg wird von einem zeitgleichen, submarinen vulkanischen Ereignis in Nachbarschaft der Vorkommen abgeleitet. In keinem dieser beschriebenen Hg-Vorkommen sind vulkanische Gesteine direkt mit dem jeweiligen Erzträgergestein assoziiert.

Im folgenden wird die Genese dieser altpaläozoischen Hg-Vererzungen im Zusammenhang mit der Bildung der Weißen Quarzite diskutiert.

Als Diskussionsvoraussetzung werden nicht vererzte Weiße Quarzite und anschließend die verschiedenen Hg-Vorkommen vorgestellt.

7.3.1. Serizit-Quarzite

Im Rahmen eigener Untersuchungen ist innerhalb des Campo-Kristallins (Martell-Tal, Ostalpen) eine Gesteinsabfolge beschrieben worden, der, mit Hilfe von lithologischen Vergleichen, ein Alter von wenigstens Ober-

ordovizium bis Silur zugeordnet werden konnte (MÜLLER, 1979). In einer Quarzphyllit-Abfolge treten hier Marmorzüge, Quarzitbänke, Metabasit-Einschaltungen und Porphyroide auf.

Die Porphyroide liegen in Form von 10 bis 15 m mächtigen Gesteinspaketen vor, die sich lateral über mehrere Kilometer verfolgen lassen. In Gelände-rippen, in exponierter Lage, treten in streichender Fortsetzung von Porphyroid-Horizonten Serizit-Quarzite auf, die als Verwitterungsgesteine der Porphyroide aufzufassen sind. Unter dem Mikroskop ist trotz sehr intensiver Serizitisierung teilweise noch die ursprüngliche porphyrische Struktur nachzuweisen. Diese Serizit-Quarzite sind makroskopisch nicht von den Serizit-Quarziten von Ripa / Apuaner Alpen oder z.B. von Emirli / Türkei zu unterscheiden.

In Nachbarschaft zu den Porphyroid-Vorkommen befinden sich in der gleichen Quarzphyllit-Serie Einschaltungen (dünne Lagen oder mächtigere linsenförmige Körper) von basischen Metatuffen und -tuffiten. Innerhalb dieser Metabasite sind geringmächtige, lateral sich verzahnende Horizonte von weißen bis gelblichen Quarziten vorhanden. Diese Quarzite bestehen durchschnittlich aus 77% Quarz, 3.5% Plagiokas, 17% Hellglimmer und 2.5% Akzessorien. Die Grundmasse zeigt granoblastische Gefüge mit einer Wechsellagerung von fein- bis gröberkörnigen Partien. Die Plagioklasse weisen reichlich Seriziteinschlüsse auf, die Albitblasten zeigen Entmischungen. Daneben ist xenomorpher Klinozoisit ($\emptyset$: 0.15 mm) und Granat ($\emptyset$: bis 5 mm) vorhanden. Die modale Zusammensetzung und Textur dieser Gesteine und das Auftreten innerhalb von Metabasiten hat zu der Vermutung geführt, daß diese Quarzite nicht aus klastischem Ausgangsmaterial bestehen, sondern orthogener Natur sind (MÜLLER, 1979).

7.3.2. Hg-Vererzungen von Almadén, Ripa, Stockenboi und der Türkei

Im folgenden werden verschiedene Hg-Lagerstätten des mediterranen Raumes in ihrem geologischen Rahmen vorgestellt. Die Beschreibungen sind zum überwiegenden Teil der Literatur entnommen. Den aufgeführten Erzvorkommen ist altpaläozoisches Alter, eine vergleichbare lithologische Umgebung und eine ähnliche genetische Deutung gemeinsam.

Die Hg-Lagerstätten von Almadén, Stockenboi und der Türkei werden zu den Vererzungen vom Typ der altpaläozoischen Sb-W-Hg-Formation im Sinne von MAUCHER (1965) gezählt.

Nach den Untersuchungen zur Apuaner Abfolge in dieser Arbeit müssen die Hg-Lagerstätten Ripa und Levigliani ebenfalls zu den Erzlagerstätten der altpaläozoischen Sb-W-Hg-Formation gezählt werden.

Almadén / Spanien

(nach MAUCHER & SAUPE, 1967; SAUPE, 1973 und 1976)

Eines der reichsten Hg-Vorkommen Europas befindet sich in untersilurischen Quarziten, dem sogenannten "Criadero-Quarzit", in der Provinz Sierra Morena / Spanien. Der durchschnittliche Erzgehalt beträgt etwa 6% (maximal bis 20%, HUTTENLOCHER & RAMDOHR, 1965). Haupterz ist allein Zinnober; Pyrit und metallisches Hg treten nur untergeordnet auf. Im mikroskopischen Bereich sind Magnetkies, Bleiglanz und Zinkblende nachweisbar.

Die Hg-vererzten Quarzite liegen innerhalb einer 4000 m mächtigen Wechselfolge von Tonschiefern und sandig-tonigen Sedimenten. Diese Abfolge setzt über einer sardischen (bzw. iberischen) Diskordanz ein und repräsentiert den Zeitraum Arenig (unteres Ordovizium) bis Visé (Unterkarbon). Das Liegende der Diskordanz bilden präordovizische Schiefer und Grauwacken mit zwischengeschalteten Karbonaten und Konglomeraten.

Basischer Vulkanismus (Dolerite und Basalte spilitischer Zusammensetzung) kommt in 3 Phasen, im Mitteldevon, im Llandovery-Wenlock (Untersilur) und im Llandeilo (Mittelordovizium) vor.

Über dem Hg-vererzten Criadero-Quarzit (Alter: Llandovery) folgen Pelite und anschließend silurische Graphitschiefer.

Innerhalb des Criadero-Quarzits liegen 3 schichtkonkordante Zinnober-vererzte Quarzitbänke mit jeweils 10 bis 20 m Mächtigkeit. Die Quarzite sind weiß (S. Pedro), schwarz (S. Francisco, St. Nicolas) und werden mit zunehmenden Hg-Gehalt zum Hangenden hin rot. Die Quarzkörner der Quarzite bilden ein Mosaikgefüge. Akzessorien wie Turmalin und Zirkon sind sehr selten. Serizit liegt in den Kornzwischenräumen - dort wo der Quarzit vererzt ist, werden diese von Zinnober ausgefüllt. Die Quarzkörner zeigen Anwachssäume. Die Zinnoberkörner finden sich im Kern, in den Randbereichen und innerhalb der Anwachssäume der Quarzkörner.

Bei S. Pedro tritt über dem weißen Quarzit im Liegenden ein Pyritband

auf. Die Begrenzung zum Quarzit ist unregelmäßig, füllt die primären Unebenheiten aus. Im Pyritband sind primäre, synsedimentäre Strukturen (rhythmische Schichtung, Rutschungsstrukturen, Schrägschichtung) vorhanden. Der Pyrit zeigt typische Gelstruktur und enthält als Einschlüsse freie Zinnoberkörner. Der Pyrit ist nach Auffassung der Bearbeiter Bestandteil der noch unverfestigten Sedimente gewesen, ist aus Gelen auskristallisiert und hydrothermal-vulkanogenen Ursprungs.

Nach den Untersuchungen obiger Bearbeiter wurde das Zinnober diagenetisch, während des Quarzwachstums und vor Verfestigung der Sedimente eingeschlossen. Ein suprakrustaler Ursprung der Zinnober-Gehalte wird für schwierig vorstellbar geschildert. Im Zusammenhang mit der Erzbildung wird auf die räumliche Koinzidenz von Vererzung und maximaler Mächtigkeit des silurischen Vulkanismus hingewiesen. In nur etwa 10 m Abstand zur Vererzung tritt im Liegenden eine 50 cm mächtige Diabas-Zwischeneinschaltung auf, die als Vorläufer der später einsetzenden, mehrere 100 m mächtigen vulkano-sedimentären Wechselfolge des Silurs und Devons gelten kann.

Die Hg-Herkunft für die Bildung der Lagerstätte Almadén wird von submarinen Exhalationen oder hydrothermalen Emissionen abgeleitet, die dem silurischen Vulkanismus vorausgegangen sind.

Ripa / Apuaner Alpen

(nach BERGMANN, 1969)

Die Zinnober-Vererzung von Ripa befindet sich in einem "schichtkoncordantem Erzhorizont". Dieser Horizont ist 1.0 bis 1.5 m mächtig und besteht aus einem hellrosa bis leicht bräunlichen Serizitquarzit.

Die Erzparagenese ist Zinnober und Pyrit. Die Reicherze haben einen Hg-Gehalt von 20 - 30 %, die normalen Fördererze 1 - 3 %.

Die Gesteinsabfolge von Ripa wird aus Serizit-Quarziten, Chloritoid-Serizit-Schiefern, Serizit-Schiefern und Phylliten aufgebaut. Die eingeschalteten Quarzitbänke erreichen eine Mächtigkeit bis zu 20 m. Der Erzhorizont verzahnt sich lokal mit Chloritoid-Serizit-Quarziten.

Das Zinnober des Serizit-Quarzites bildet hypidomorphe bis xenomorphe Körner, die die intergranularen Räume ausfüllen und Pyrit, Serizit und Quarz teilweise verdrängen. Einzelne Quarzkörner besitzen Zinnober-Einschlüsse.

Die Zinnober-Einschlüsse in den Quarzkörnern werden auf ein Vorhandensein schon während des diagenetischen Wachstums der Quarzkörner zurückgeführt. Die Zinnober-Vererzung auf den Intergranularen ist verbunden mit der späteren Umkristallisation während der Metamorphose.

Im Profil der Lagerstätte selber sind vulkanogene Gesteine schwer nachweisbar. Die Stoffzufuhr für die Hg-Vererzung wird auf die in der Nachbarschaft auftretenden Metavulkanite zurückgeführt.

Stockenboi (Goldeckgruppe) / Österreich

(nach LAHUSEN, 1972)

Die Hg-Vererzung von Stockenboi liegt in epimetamorphen, altpaläozoischen Schiefer n der sogenannten Tonschiefergruppe. Diese Serie besteht aus psammitischen bis pelitischen graugrünen bis grauschwarzen Schiefer n, Grauwacken, Diabasen und deren Derivate sowie Quarziten. Das Spektrum der Quarzite reicht von weißlichen Serizit-Quarziten über glimmerarme Quarzite bis zu grau-grünen und hellgrünen Chlorit-Quarziten. Das Alter der basischen Vulkanite wird anhand lithologischer Vergleiche mit fossilbelegten Vorkommen anderer Gebiete auf den Zeitraum Caradoc bis Llandovery eingegrenzt.

"Die Zinnober-Vererzung ist schichtgebunden an einen Serizit-Quarzit, den sogenannten Erzquarzit, gebunden." Dieser Erzquarzit ist ein gelblicher Quarzit, der stratiform in die Abfolge der Tonschiefergruppe eingeschaltet ist. In diesem Serizit-Quarzit "treten feinste Hg-Imprägnationen in dünnen Schichten auf. Hierin zeigt der Quarz teilweise Einwach sungen von Zinnober " (LAHUSEN, 1972).

Die Hg-Mineralisation steht in genetischer Beziehung zum Auftreten von magmatisch-hydrothermalen Aktivität und submarinem, basischen Vulkanismus. In anderen Vorkommen der Nachbarschaft tritt Zinnober dissimiliert auch in Metabasiten oder in graphitreichen Schiefer n auf. Mit Zinnober kommen akzessorisch Magnetkies, Pyrit, Kupferkies und lokal auch etwas Arsenkies und Spuren von Antimonit vor. Das Vorkommen von

Stockenboi wird zu den altpaläozoischen, schicht- und zeitgebundenen Vererzungen gezählt (MAUCHER & HÖLL, 1968; LAHUSEN, 1972; HÖLL & MAUCHER, 1976).

Hg-Sb-Vorkommen der Türkei

(nach HÖLL, 1966)

Nach HÖLL ist für die Hg-Lagerstätten Karareis, Kalecik, Alaşehir (mit Sb) und Karamos (Sb) ein "unmittelbarer räumlicher und genetischer Zusammenhang mit einem altersgleichen, untermeerischen Vulkanismus, Tuffen und Laven nachzuweisen. Praktisch reine submarine Kieselsäurezufuhr zusammen mit den Erzlösungen ist besonders bei den Vorkommen Habibler (Hg mit Spuren von Sb, W), Demirkapi (Sb, Hg-Spuren), Sülülüklü-Eymir (Sb, Hg-Spuren) und Dudaş (Sb, Hg-Spuren) zu folgern" (HÖLL, 1966). Bei diesen vulkanischen Gesteinen handelt es sich stets um saure Restdifferentiate.

Die Porphyroide der Ost- und Südalpen werden altersmäßig und genetisch mit den altpaläozoischen Metavulkaniten der Türkei parallelisiert. In beiden Porphyroid-Vorkommen herrscht K-Vormacht. Die Ausgangsgesteine dieser Porphyroide werden als Alkalirhyolithe und Rhyolithe betrachtet. Ein Handstück vom Sb-Vorkommen Emirli, ein Serizit-Quarzit, ist lithologisch nicht von den Serizit-Quarziten von Ripa oder dem Campo-Kristallin zu unterscheiden.

Folgende Merkmale sind den hier aufgeführten Hg-Vorkommen gemeinsam:

1. Erzträgergestein: Weiße Quarzite (Serizit-Quarzite); Hauptmineralbestand: Quarz, Plagioklas, Serizit oder lediglich Quarz und Serizit.

Die Serizit-Quarzite von Ripa und Stockenboi weisen laterale Verzahnungen mit Chlorit- bzw. Chloritoid-Quarziten auf.

Almadén: 3 jeweils 10 - 15 m mächtige Quarzite;

Ripa: 1 - 1.5 mächtiger Serizit-Quarzit;

Stockenboi: gelblicher Serizit-Quarzit.

Die Erzträgergesteine sind stratiform in das Nebengestein eingeschaltet.

2. Vererzung: Haupterz ist Zinnober, akzessorisch überwiegend Pyrit; Hg-Imprägnationen, Vererzung auf Intergranularen; Hg-Einschlüsse in Quarzkörnern: im Kern, am Rand konzentriert und in Anwachssämen.
3. Alter: Silur (bzw. undifferenziert Altpaläozoikum)
4. Nebengestein: Epimetamorphe klastische Gesteine mit zwischengelagerten sauren (Porphyroide) und basischen Metavulkaniten, Metatuffen und-tuffiten.

7.3.3. Zur Genese der Weißen Quarzite

Wenn man als Ausgangsmaterial der heutigen Weißen Quarzite (Serizit-Quarzite) klastische Quarzsande in Betracht zieht, dann ist das eigentlich Erstaunliche an diesen altpaläozoischen zeit- und schichtgebundenen Hg-Vererzungen die weitgehende Uniformität der Erzträgergesteine, dieser "ehemaligen Sandsteine". Zur Gleichförmigkeit der Weißen Quarzite kommt die Uniformität des Vererzungstyps hinzu. Zu bedenken ist, daß dies Sedimente wären, die zwar gleiches Alter besitzen, aber in großen Entfernungen voneinander - von Spanien über die Apuaner- und Ostalpen bis in die Türkei - abgelagert worden sind. Bei diesen mit Sicherheit auch schon im Altpaläozoikum weit voneinander entfernten Ablagerungsräumen sollte eine jeweils unterschiedliche Materialanlieferung mit varianten, regionalen Merkmalen - wie z.B. ein unterschiedlich hoher Anteil an tonigem Material, oder an Schwermineralien - feststellbar sein. Das ist bei diesen Vorkommen jedoch nicht der Fall.

Ein weiterer Punkt ist die genetische Deutung dieser Erzvorkommen, wonach das Sb unter submarinen Verhältnissen aus einiger Entfernung vom Fällungsort von einem hydrothermalen oder vulkanisch-exhalativen Ereignis-Ort angeliefert worden sei. Bei dieser Zulieferung unter submarinen Verhältnissen stellt sich die Frage, warum sich das Sb ausgerechnet in einem Quarzsand niederschlägt, der, im Gegensatz zu gleichalten Tonsedimenten in der Nachbarschaft, eigentlich keine besonders günstigen adsorptiven oder geochemischen Fällungsvoraussetzungen anbieten kann.

Die charakteristischen Eigenschaften des Vererzungstyps und die Uniformität des Erzträgergesteins der beschriebenen Zinnober-vererzten Weißen Quarzite läßt sich durch einen klastischen Ursprung der Weißen Quarzite nur wenig befriedigend erklären.

Aus diesem Grund werden hier drei Alternativ-Vorschläge zur Entstehung der Weißen Quarzite und ihrer Zinnober-Vererzung besprochen:

1. Ignimbrite

Serizit-Quarzite des Campo-Kristallins (Ostalpen) wurden in einer früheren Arbeit (MÜLLER, 1979) als die Verwitterungsäquivalente von altpaläozoischen Porphyroid-Vorkommen interpretiert. Das Auftreten von dünnen, linsenartigen Vorkommen von Quarziten innerhalb einer basischen Tuff- und Tuffit-Abfolge wurde ebenfalls als Vorkommen orthogenen Ursprungs betrachtet. Im Zusammenhang mit Hg-Vorkommen in Weißen Quarziten stellt sich die Frage, ob Ignimbrite von der Genese her die Voraussetzungen bieten können, a) größere Mengen an Hg zu beinhalten und b) dieses Hg bei Absatz und Festwerdung der Gesteine zu konservieren. Nach MARSHALL (1935) sind Ignimbrite "saure, bis selten intermediäre Gesteine, die aus hochfluiden Suspensionen feiner, heißer Magmateilchen in hoherhitzten Gasen entstanden, wobei die Temperatur zumindest noch über dem Erweichungsgrad der Glasanteile lagen und damit die plastische Verformung und das Verkitten der Scherben und Splitter bei und nach dem Absatz ermöglichten. Kennzeichen sind u.a. eutaxitische Textur und pectinate structure." Es kommt also zu Kristallisationserscheinungen, bei denen ehemalige Glasfetzen zu einem feinkörnigen Gemenge aus Orthoklas und Quarz entglasen. Die Verfestigung der Glutwolkenabsätze erfolgt durch Erweichen (softening) und Verkittung durch die Eigenhitze des Materials (MAUCHER, 1965).

Die Zusammensetzung des kristallisierten Ignimbritmaterials aus Orthoklas und Quarz würde mit dem Mineralbestand der heutigen Serizit-Quarzite in Übereinstimmung zu bringen sein. Die Art und Weise der Hg-Vererzungen in den Weißen Quarziten mit Hohlraum- und Zwickelausfüllungen, Zinnoberkörnern im Kern, im Randbereich und in den Anwachssäumen der Quarzkörner könnte durch rasches Einfrieren bei Absatz der "heißen Magmateilchen in hoherhitzten Gasen - hochfluiden Suspensionen" (MAUCHER, 1965) entstanden sein.

Die Anreicherung von Zinnoberkörnern in den Randbereichen von Quarzkörnern wird auch als Selbstreinigung bei der Kristallisation von Sinterbildungen beobachtet.

2. Saure Tuffe und Tuffite

In der Murchison Range, einem Greenstone-Belt in der Republik Südafrika, treten im Zentrum stratiforme Sb-Vererzungen auf. Die Nebengesteine dieser Vererzung bestehen aus einer Abfolge von überwiegend Chloritschiefern, Serizit-Quarziten, Serizit-Quarz-Schiefern, Quarziten und untergeordnet Quarz-Porphyrten (s. Anhang: Geologie und Stratigraphie der Murchison Range). Die Chloritschiefer werden als ehemalige basische, die Serizit-Quarzite und Serizit-Quarz-Schiefer als ehemalige saure Tuffe und Tuffite betrachtet. Die sauren Gesteine werden als die Differenzierungsprodukte des komatiitischen Vulkanismus im Süden interpretiert (VILJOEN et al., 1978; PEARTON, 1982).

Die Serizit-Schiefer und der Sb-Line-Marker, ein Quarzit, enthalten hohe Spurengehalte an Cr (6 und 442 ppm), Ni (109 und 78 ppm), Sb (259 und 23 ppm) und Hg (50 und 70 ppm).

Das Erzträgergestein der Zinnober-Lagerstätte Ripa, ein Serizit-Quarzit, enthält außergewöhnlich hohe Gehalte an Cr, Ni, Cu und Zn (Cr über 300 ppm; Ni über 200 ppm; Cu über 80 ppm; Zn über 250 ppm). In den Gesteinen des benachbarten Profils, nördlich von Levigliani, sind überhöhte Ni-Gehalte fast die Regel.

3. Sinterbildungen

Sb-, Hg- und W-Anreicherungen sind aus Kiesel-sinter-Vorkommen Neuseelands bekannt.

Auf der nördlichen Insel von Neuseeland liegt die Taupo-Vulcanic-Zone. Sie ist etwa 300 km lang, 20 km breit und besteht im zentralen Teil aus rhyolithischen Vulkaniten, überwiegend Ignimbriten. Diese Zone wird als die südliche Fortsetzung des Tonga-Kermadoc-Subduktionssystems bezeichnet. Die Vulkanite sind jünger als 1.0 Ma und haben kalkalkalischen Charakter. Die Zentren der rhyolithischen Eruptiva liegen in einem Bereich der Krustendehnung. Durch den Aufstieg von basaltischen Magmen kommt es im Untergrund zu partieller Krustenanatexis (HENLEY & HEDENQUIST, 1983). In der Taupo-Volcanic-Zone sind wenigstens 14 größere Geothermalfelder mit heißen Quellen und rezenter Sinterbildung bekannt.

Im Gebiet von Puhipuhi sind Vorkommen von feinen, weißen Paläo-Kiesel-sintern bekannt. Die Sinterablagerungen haben seit Beginn der Ausfällung nicht immer auch Zinnober geführt. Über begrenzte Zeiträume hinweg haben sich in sogenannten Pools Zinnober-führende Kiesel-sinter gebildet. Diese weißen Gesteine bestehen aus einer rhythmischen Wechsellagerung

von reinen, Hg-freien weißen Quarzlagen und zinnoberreichen, roten Partien. Unter dem Mikroskop zeigt der Kiesel-sinter die unregelmäßigen Strukturen auf, die auch andere Sinterbildungen, wie z.B. die der Travertin-Vorkommen, aufweisen.

Anschließend werden aus der Taupo-Volcanic-Zone drei Beispiele rezenter bis subrezenter Kiesel-sinter-Bildung mit Anreicherung von Hg (Puhipuhi), Sb (Broadlands) und W (Waimangu) vorgestellt.

1. Puhipuhi / Neuseeland

(nach CRANNEY & HILL, 1983)

Als ein Zentrum fossiler hydrothermaler Aktivität mit Hg- (Ag-) Mineralisationen gilt eine 4.5 km lange Zone bei Puhipuhi. Die größte Produktion (seit 1927 und während des 2. Weltkrieges) belief sich auf 16 t Quecksilber.

Innerhalb dieser Zone treten gebänderte Kieselsäure-Sinter und Seesedimente mit mehreren Hg-Vorkommen auf. Das Alter ist Obermiozän bis Unterplozän. Die Quelle der hydrothermalen Aktivität wird in einem miozänem Rhyolith-Dom in 4 km Entfernung dieser Vorkommen vermutet.

Der Mt.Mitchell-Sinter ist ein fein gebänderter Chalcedon- und Opalin-Sinter, der bis zu 10 m mächtig wird und 27 ha groß ist. Der Sinter überlagert eine 20 m mächtige Abfolge aus Opalin-Schichten, zwischengelagert von weißen feinen Tonen, die als Ganzes dem Basement (Grauwacken) aufliegt. Der Sinter enthält hellroten Zinnober, der unter längerer Lichteinwirkung sich zu dunkelgrauem Metacinnabirit umwandelt. In unmittelbarer Umgebung dieses Vorkommens liegen weitere Pyrit-Markasit-Zinnober-Mineralisationen.

2. Broadlands / Neuseeland

(nach BROWNE, 1983)

Das Geothermalfeld von Broadlands (Ohaaki) ist eines von vielen Geothermalfeldern innerhalb der Taupo Volcanic - Zone. In dieser Region

liegt der Ohaaki-Pool (ca. 800 m², wenigstens 10 m tief), der mit klarem 95° C heißem Wasser (Na-Chlorit-Bikarbonat) gefüllt ist. 1957 wurde in diesem Pool ein rot-oranges Präzipitat beobachtet, daß sich allmählich in Sintern abgelagert hat. Die Bildung war nur von kurzer Dauer, 1966 legte sich erneut steriler Kieselsinter darüber.

Das Präzipitat besteht aus Kieselgel und amorphem Sb-Sulfid (nahezu identisch mit Metastibnit) und beträchtlich hohen Gehalten an Au, Ag, Hg, Tl und As. Die Metallgehalte der Wässer sind sehr niedrig. Die kritischen Faktoren für die Erzanreicherung in den Sintern sind Zeit und Ablagerungsrate.

In den Bohrkernen aus dem Gebiet wurde im Basement kein Stibnit, Realgar, Auripigment oder Zinnober gefunden. Dagegen enthalten Pyrite aus Tiefen von 300 - 800 m 1 - 1.5 ppm Au, aus Tiefen von 200 m bis zu 16.6 ppm Au und sind reich an As, Sb, Tl und Se. Neben Pyrit sind weitere Sulfiderze (Zinkblende, Bleiglanz, Kupferkies) an Kluftbildungen des Basements gebunden.

	Ohaaki Pool	Inside silencer HOLE 2	Outside silencer HOLE 2	HOLE 7	HOLE 14
As	400	50	250	500	150
Sb	10%	1000	8%	500	1.5%
Au	85	50	55	n.d.	< 5
Ag	500	2000	200	100	25
Hg	2000	600?	200	250	150
Tl	630	150	1000	250	150
Cu		2½%		500	200
Pb	25	400		50	< 1
Zn	70	50		500	< 5

Tab. 29: Metallkonzentrationen der Broadlands-Präzipitate (Angaben in ppm); Angaben nach Weissberg et al., 1979 und Browne, 1971 in BROWNE (1983).

3. Waimangu / Neuseeland

(nach HENLEY & HEDENQUIST, 1983)

Die W-reichen Sinter des Geothermalfeldes von Waimangu bestehen zum überwiegenden Teil aus amorpher Kieselsäure und enthalten 5 - 30 % Fe und beträchtliche Mengen an W, As, P, Sb und Mo.

Sinter (Frying Pan Lake)			Heiße Quellen (bei Waimangu)	
	%	ppm		
Fe	20.2	Mo	500	W 40 - 200 ppb
As	8.8	Sb	105	As 500 - 1000 ppb
W	4.1	V	100	P 100 - 300 ppb
Al	0.6	Mn	80	Mo 3 - 15 ppb
Ca	0.5	Tl	1.4	Sb 0.5 - 1.5 ppb
P	0.4	Hg	0.1	V 0.1 - 0.6 ppb
Mg	0.3	Pd	0.02	

Ignimbrite : 0.55 - 1.9 ppm W und 2.64 - 9.24 ppm As
(Andere Sinter enthalten nicht mehr als 50 ppm W.)

Auf Grund der Uniformität der Erzträgergesteine und der Vererzungstypen der hier betrachteten altpaläozoischen Zinnobermineralisationen in Weißen Quarziten (meist Serizit-Quarzite) können diese Vorkommen als magmatische Bildungen im weiteren Sinne interpretiert werden. Es bestehen gute Gründe keinen rein klastischen Ursprung für diese Metagesteine anzunehmen. Ob die Weißen Quarzite als chemische Sedimente (Sinterbildungen oder hydrothermale Absätze) nach den rezenten Beispielen aus Neuseeland, als Meta-Ignimbrite oder als saure Metatuffe oder -tuffite interpretiert werden dürfen, ist auf Grund des Fehlens diesbezüglich systematischer Untersuchungen nicht mit Sicherheit für alle hier behandelten Vorkommen in gleicher Weise zu beantworten.

7.4. Zusammenfassung

Die geologische und geochemische Bearbeitung der Porphyroide, Schwarzschiefer und Weißen Quarzite der Apuaner Abfolge führt, verglichen mit anderen Vorkommen, zu folgenden Ergebnissen:

1. Auf Grund von Lithologie und Stratigraphie wird die Apuaner Abfolge mit der Gesteinsserie im Gebiet des Sarrabus Gerrei / Sardinien paralellisiert.
2. Die Hg-Vererzungen der Apuaner Alpen (Levigliani und Ripa) liegen in derselben stratigraphischen Position (Silur) wie die Sb-W-Vererzungen von Villasalto im Sarrabus Gerrei / Sardinien.
3. Die Hg-Vererzungen der Apuaner Abfolge und die Sb-W-Vererzungen von Villasalto werden beide als syngedimentäre, submarine Vorkommen in genetische Beziehung zu einem gleichalten altpaläozoischen Ereignis mit Förderung von sauren Vulkaniten (Porphyroiden), basischen Magmen, sauren und basischen Tuffen und Ausbildung von Tuffiten gesetzt.
4. Geochemie und fazielle Ausbildung der Schwarzschiefer sind anderen silurischen Vorkommen sowohl im Gebiet des Sarrabus Gerrei wie auch in Mitteldeutschland ähnlich.
Die Porphyroide der Apuaner Abfolge sind geochemisch und petrographisch gut mit +/- gleichalten Porphyroid-Vorkommen der Ost- und Südalpen zu vergleichen.
5. Die Weißen Quarzite (Serizit-Quarzite) der silurischen Hg-Vererzungen von Ripa und anderer mediterraner Vorkommen werden hier erstmals nicht als klastische Metasedimente, sondern als die magmatischen Derivate eines sauren Vulkanismus interpretiert.
6. Die Hg-Vererzungen der Apuaner Alpen werden gleich den Sb-W-Vererzungen von Villasalto/Sardinien zum Typ der altpaläozoischen, schicht- und zeitgebundenen Vererzungen gezählt und in das Silur gestellt.
7. Im Zusammenhang von einigen charakteristischen Gesteinstypen und erhöhten Ni-Gehalten mit Hg-Vererzungen und Sb-Anomalien der Apuaner Abfolge wird auf ähnliche Nebengesteine einer anderen Sb-Vererzung, der Sb-Line / Murchison Range (Rep. Südafrika), hingewiesen.

Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen sind von wesentlicher Bedeutung für die Frage nach den potentiellen Sb-Muttergesteinen der epigenetischen jungen Vererzungen der Südtoskana. Gute Gründe sprechen für die Annahme, daß +/- äquivalente Gesteine der altpaläozoischen Apuaner Abfolge die jungpaläozoischen Gesteine der Boccheggiano-Formation in der Südtoskana unterlagern.

8. SB-VERTEILUNG IM BASEMENT DER TOSKANA

Die verschiedenen kristallinen Serien, die in den vorausgegangenen Kapiteln unter geologischen und geochemischen Gesichtspunkten vorgestellt wurden, werden nun auf ihren Sb-Inhalt untersucht. Von Bedeutung ist vor allem die Art und Weise der Sb-Verteilung in den Gesteinsabfolgen, um diese bezüglich ihrer Rolle als potentielle Muttergesteine der sekundären Sb-Vererzungen beurteilen zu können.

Nacheinander wird die Sb-Führung verschiedener südtoiskanischer Bohrkerne (inklusive der vermutlich jungpaläozoischen Boccheggiano-Formation), der benachbarten Calamita-Schiefer Elbas und abschließend die der altpaläozoischen Gesteinsserie der Apuaner Abfolge untersucht.

8.1. Boccheggiano-Formation / Südtoskana

In den hier untersuchten Bohrkernen ist die Boccheggiano-Formation mit einer maximalen Mächtigkeit bis zu rund 650 m erschlossen. Nach den Untersuchungen von Kap.5 und 6 ist diesen Gesteinen ein Alter von höchstens Devon zuzuschreiben. Über der Boccheggiano-Formation liegt diskordant meist direkt der Calcare cavernoso, das Sb-Haupterzträgergestein der sekundären südtoiskanischen Vererzungen.

Der Sb-Inhalt der Bohrkerne jeweils eines Gebietes wird in folgender Weise beschrieben:

1. Lagerstättenkundlicher Rahmen der jeweiligen Aufschlußbohrungen
2. Sb-Verteilung innerhalb der einzelnen Bohrkerne (graphisch)
3. Statistik zum Sb-Gehalt der Gesteinstypen
4. Sb-Häufigkeitsdiagramm der Bohrkerne.

Da überhöhte Sb-Gehalte häufig an Hornfelsschiefer und Kluftbildungen gebunden sind, werden diese im Anschluß an die Bohrkern-Beschreibungen gesondert geochemisch bearbeitet.

Die Ergebnisse zur Sb-Führung in den Gesteinen der Bohrkernabfolgen werden abschließend gemeinsam diskutiert.

8.1.1. Niccioleta

Im Bereich von Niccioleta bilden die Phyllite des Basements (Boccheggiano - Formation) eine Aufwölbung mit NNW-SSO-streichender Achse, die nach Norden leicht abtaucht.

Der Haupterzkörper von Niccioleta ist ca. 300 m mächtig und erstreckt sich in NS-Richtung auf etwa 2000 m. Die Vererzung ist an den Kontakt Calcare cavernoso zu Phyllit oder an die Evaporitlinsen des Basements gebunden. Mit der Vererzung sind fast stets Hornfelsmineralisationen assoziiert. Es treten zwei Typen auf: 1. grobkörnig mit Hedenbergit und Andradit, 2. feinkörnig mit überwiegend Epidot, Pyroxen und Chlorit. Die Vererzung selber besteht aus praktisch reinem, massivem Pyrit. Begleitminerale sind Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Malachit und Magnetit.

Aus früheren Abbauzeiten der Mine Niccioleta sind vereinzelte Funde von Sb-Mineralisation (Antimonit-Rosetten) im Klufthbereich (Gangart: Quarz, Kalzit, Gips) bekannt.

Neben den massiven Vererzungen innerhalb der Boccheggiano-Formation treten desweiteren Erzspuren in Kluffüllungen und im Bereich von Hornfelsmineralisationen auf.

Die Mine Niccioleta (Fa.Montedison) produzierte im Jahr 1971 jährlich 600 000 t Pyrit. Die Verhüttung zu Schwefelsäure findet in Scarlino statt.

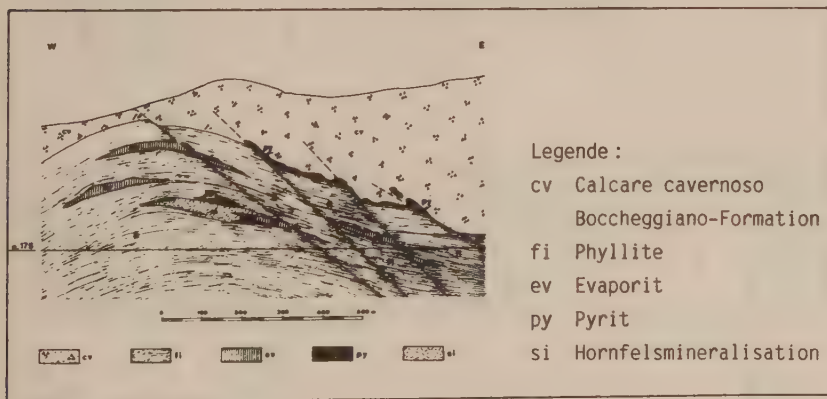


Abb. 48 a: Schematisches Profil (senkrecht zu den Strukturen) durch den Vererzungsbereich von Niccioleta aus ARISI ROTA et al. (1971).
ev: Anhydrit, untergeordnet Dolomit.

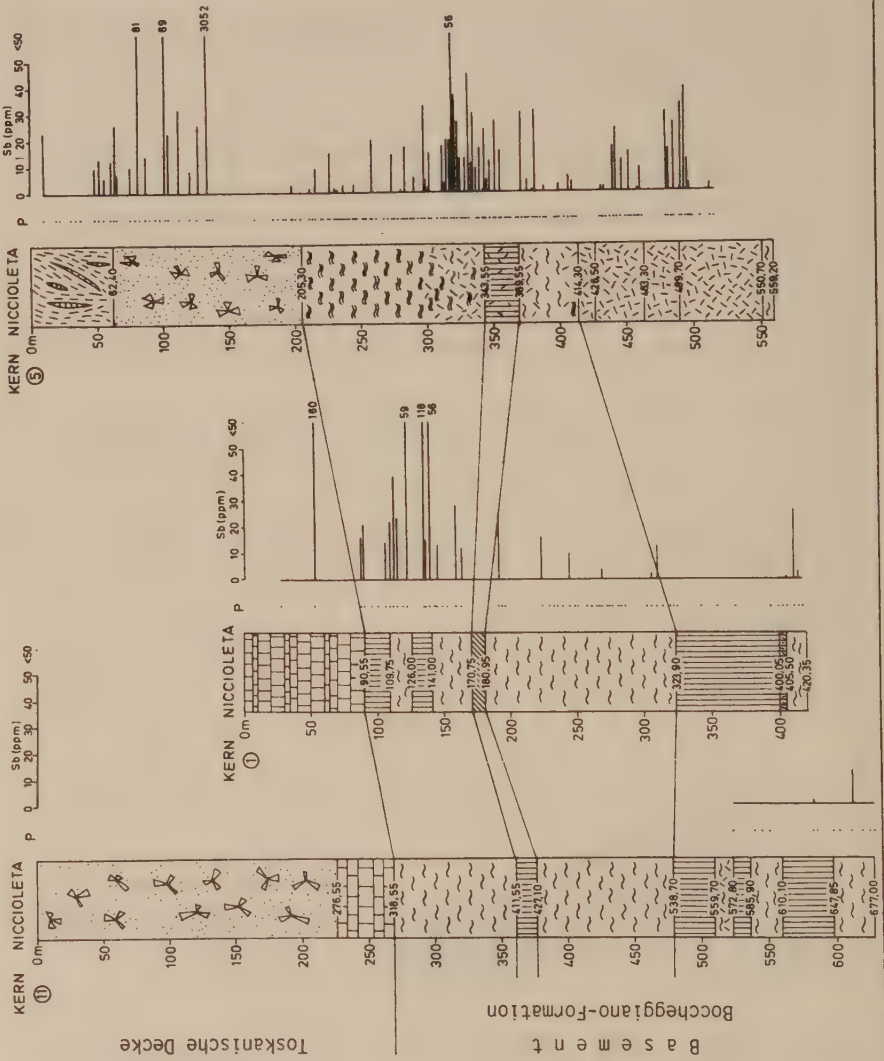


Abb. 48 b

NICCIOLETA		KERN 1	KERN 5	KERN 11
Probenanzahl	:	66	288	13
Probenanzahl mit Sb-Gehalt G 0	:	24	100	2
Sb-Konzentrationsbereich in ppm	:	1-160	1-3052	1-12
Relative Häufigkeit Sb-haltiger Proben:		36.4%	34.7%	15.4%

KERN 1

Gesteinstyp der Sb-enthaltenden Proben	Sb-Gehalte der Proben in ppm	Probenanzahl
Karbonat	: 2,15,21,56	4
Anhydrit	: 16	1
Phyllit	:	0
Chloritphyllit	: 10	1
Skarn	: 1	1
Kluft-haltig	: 2,3,4,12,13,14,16,22,23,26,25,28,39 59,118	16
Massives Erz	: 160	1

SUMME 24

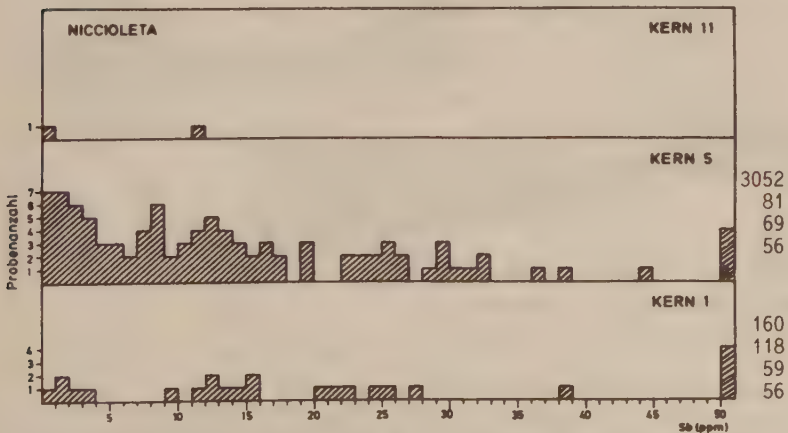


Abb. 48 c : Sb-Häufigkeitsverteilung in drei Bohrkernen von Niccioleeta. Konzentrationen größer 50 ppm Sb am rechten Rand numerisch angegeben.

8.1.2. Boccheggiano

Entlang der Störung von Boccheggiano liegen mehrere mittlerweile aufgelassene Minen. Von Bedeutung waren die Minen von Ritorto und Boccheggiano. Die Mine von Boccheggiano produzierte im Jahr 1971 jährlich 200 000 t Pyrit.

Massive Pyritkörper befinden sich im Kontaktbereich von Boccheggiano-Phylliten zu Calcare cavernoso und von Phylliten zu Evaporit. Diese Erzvorkommen sind mit Störungen assoziiert (s. Abb. 49a). Vom Vererzungstyp und von der Lage der Erzkörper her sind die Vorkommen von Boccheggiano mit denen von Niccioleta gut zu parallelisieren.

Direkt an die Boccheggiano-Störung selber ist ein Mischsulfid-Gangvorkommen geknüpft. Die Vererzung dieses Quarzanges ("filone quarzoso cuprifero di Boccheggiano") besteht zum überwiegenden Teil aus Kupferkies, Pyrit, Bleiglanz und Zinkblende, akzessorisch treten Limonit, Azurit, Malachit, Limonit und Strontianit hinzu.

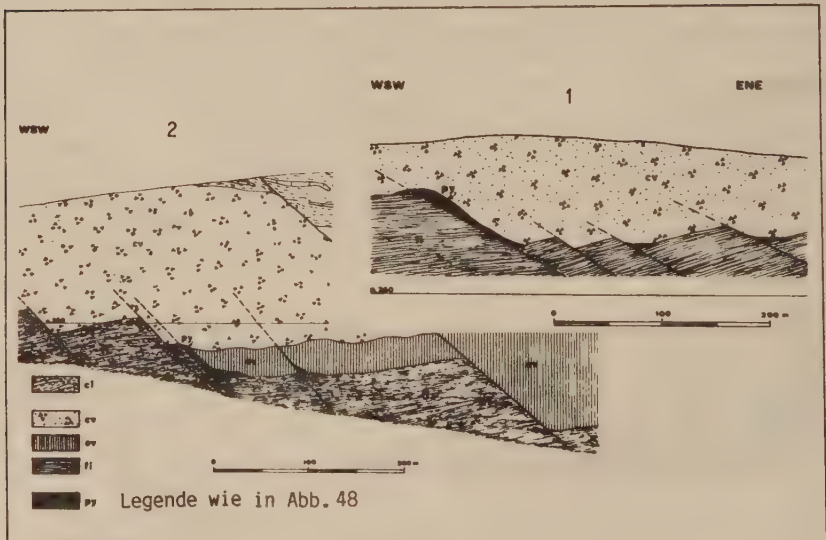


Abb. 49a : Schematische Profile durch den Vererzungsbereich von Boccheggiano von ARISI ROTA et al. (1971): 1) Pyritvererzung am Kontakt Calcare cavernoso/Boccheggiano-Phyllite 2) Pyritvererzung am Kontakt Boccheggiano-Phyllit/Evaporit-Einschaltung.

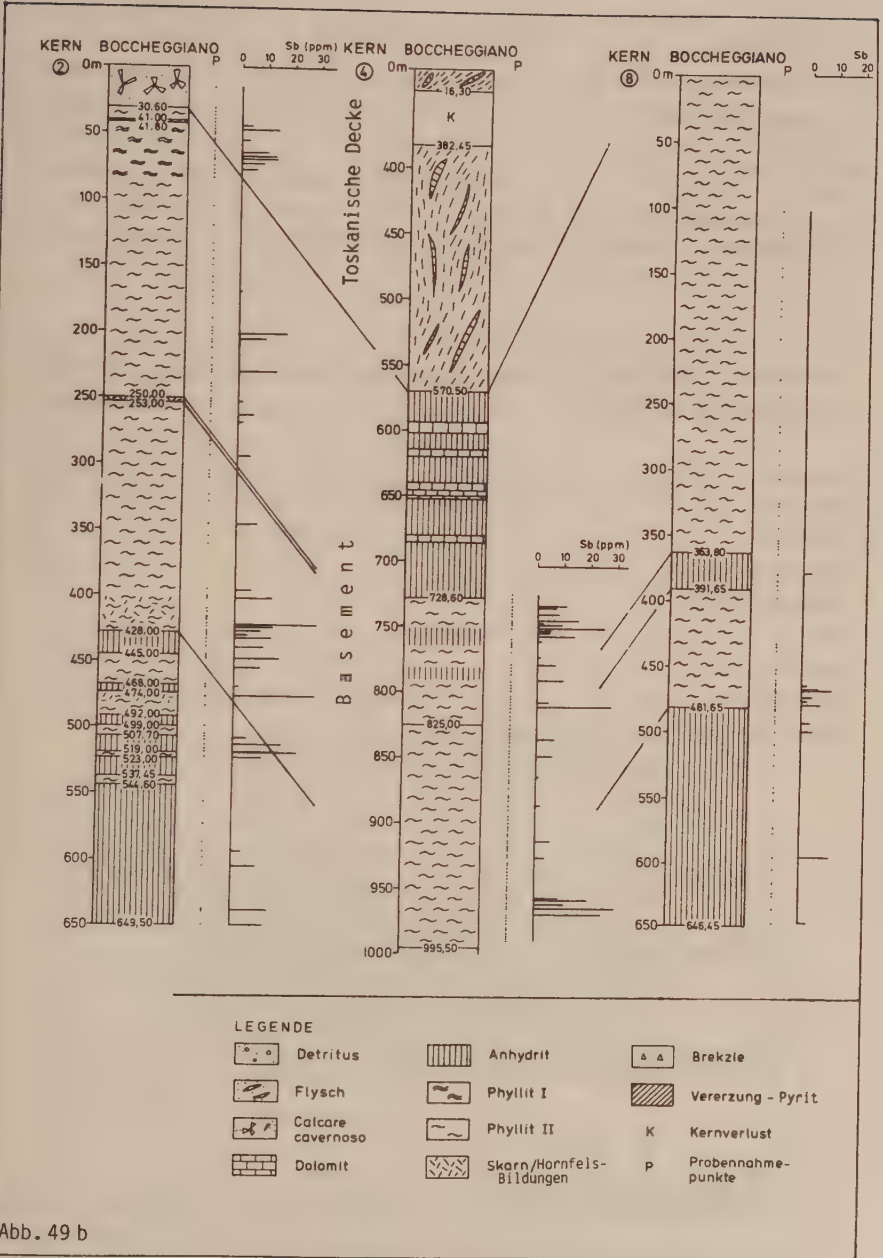


Abb. 49 b

BOCCHEGGIANO	KERN 2	KERN 4	KERN 8
Probenanzahl :	161	177	70
Probenanzahl mit Sb-Gehalt G 0 :	44	29	12
Sb-Konzentrationsbereich in ppm :	1-31	1-30	2-11
Relative Häufigkeit Sb-haltiger Proben:	27.3%	16.4%	17.1%

Kern 2

Gesteinstyp der Sb-enthaltenden Proben Sb-Gehalte der Proben in ppm Proben-Anzahl

Karbonat :		0
Anhydrit :	2,2,4,5,9,10,11,11,12,14,14,17,18	13
Phyllit :	1,2,6,10,10,10,14,18,24	9
Chloritphyllit :	3,13,13	3
Metatuffit :	5	1
Skarn :	2,10,14,30	4
Metabrekzie :	9	1
Kluft-haltig :	4,5,6,6,7,8,10,11,13,14,17,31	12
Massives Erz :	14	1

SUMME 44

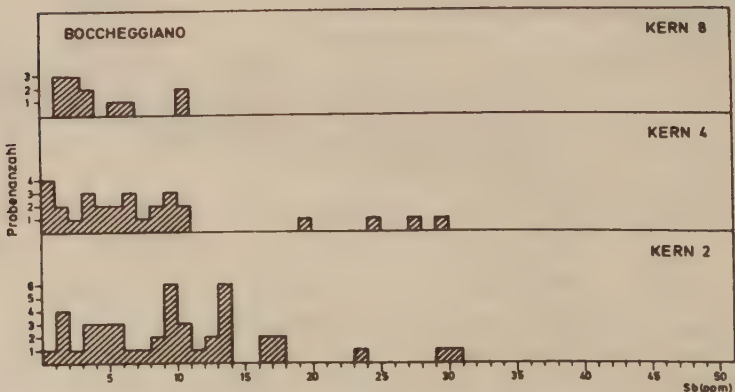


Abb. 49c : Sb-Häufigkeitsdiagramme der drei Bohrkerne von Boccheggiano.

8.1.3. Fenice Capanne

In der Zone von Fenice Capanne liegt eine Serie von Störungen mit apenninischer Richtung (NW-SO) vor. Die Hauptstörungen von Bruscolino und Serrabottini (f_4 und f_5 in Abb. 33) bilden die Fortsetzungen der Randverwerfungen des Gavorrano-Plutons im Süden.

Die bedeutendsten Vererzungen liegen im Bereich der Störungen von Bruscolino und Serrabottini. Die Mineralisationen bestehen aus Bleiglanz, Zinkblende und Kupferkies in quarzitischer und karbonatischer Gangart.

Die Pyritvererzungen sind wie in den Nachbargebieten an den Kontakt der Boccheggiano-Phyllite zum hangenden Calcare cavernoso und an die Kontaktbereiche von Phyllit zu Evaporit gebunden. Im Störungsbereich treten Silifizierung mit Pyroxen, Granat und Epidot auf.

Das Erz für die Aufbereitung enthält 6 % Zink, Blei und Kupfer und 12 % Pyrit.

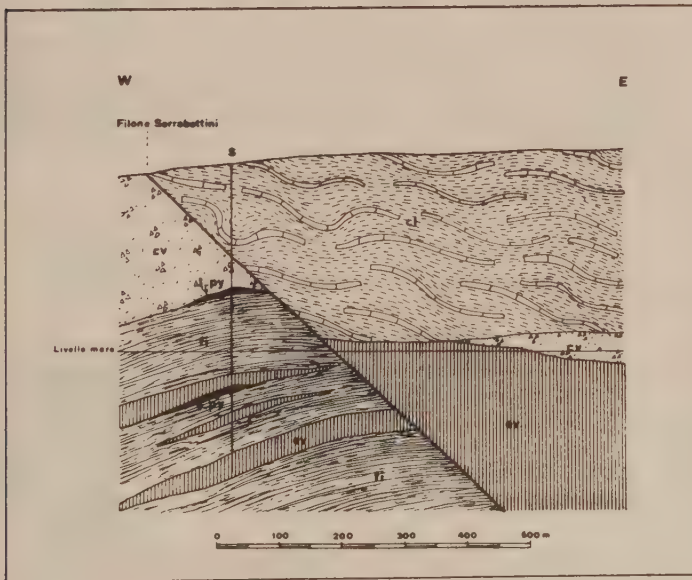


Abb. 50 a: Schematisches Profil aus dem Störungsbereich von Fenice Capanne von ARISI ROTA et al. (1971). Pyritvererzung in den Positionen wie bei den Vererzungen von Niccioleta und Boccheggiano. Pyritvererzung mit Spuren an Blei, Zink und Kupfer ist lokal mit Mineralisationen der Hornfelsfazies assoziiert.

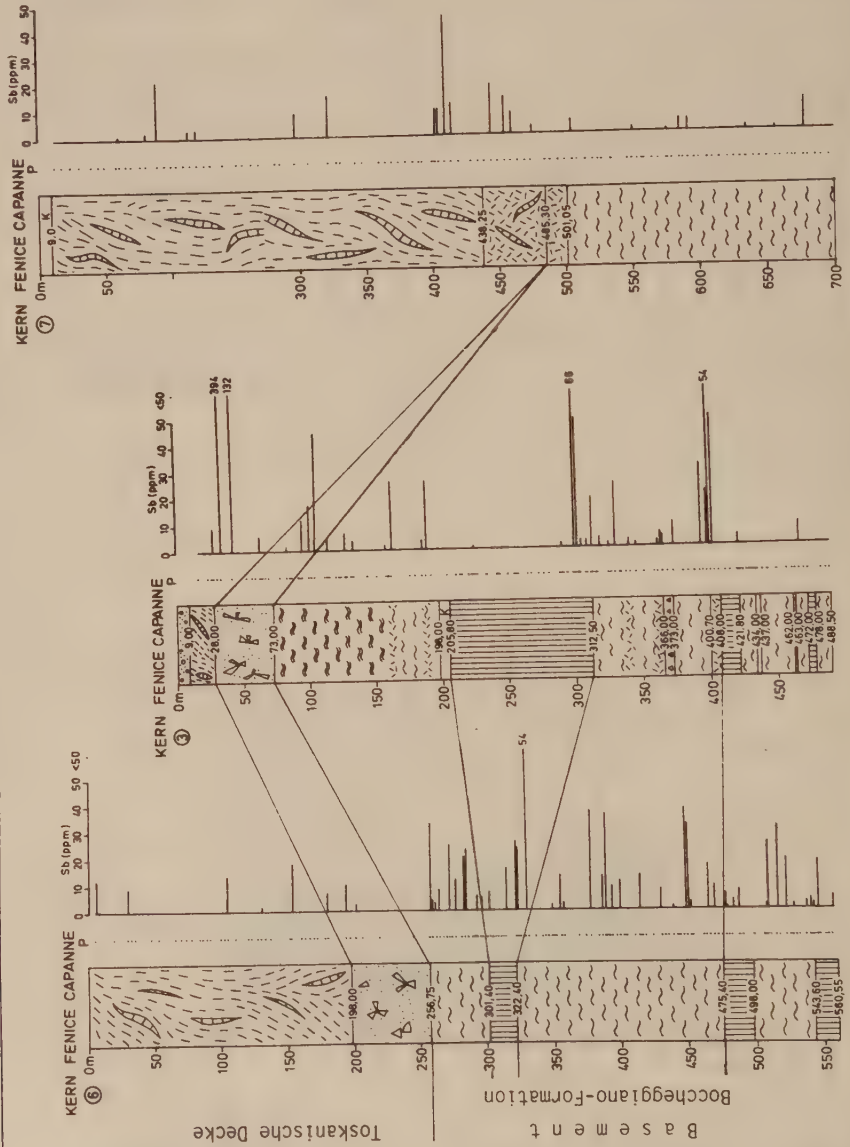


Abb. 50 b

FENICE CAPANNE

	KERN 3	KERN 6	KERN 7
Probenanzahl :	175	251	148
Probenanzahl mit Sb-Gehalt G 0 :	42	68	27
Sb-Konzentrationsbereich in ppm :	1-394	1-54	1-45
Relative Häufigkeit Sb-haltiger Proben:	24.0%	27.1%	18.2%

Gesteinstyp der Sb-enthaltenden Proben	Sb-Gehalte der Proben in ppm	Probenanzahl
Karbonat :	6,9,132,394	4
Anhydrit :	1,3,3,5,66	5
Phyllit :	2,3,8,12,21,31	6
Chloritphyllit :	2,2,5,17,45	5
Skarn :	3,4,6,26,49	5
Metabrekzie :	9	1
Kluft-haltig :	2,2,2,4,4,4,4,5,5,7,16,19,24,26,49,54	16
		SUMME 42

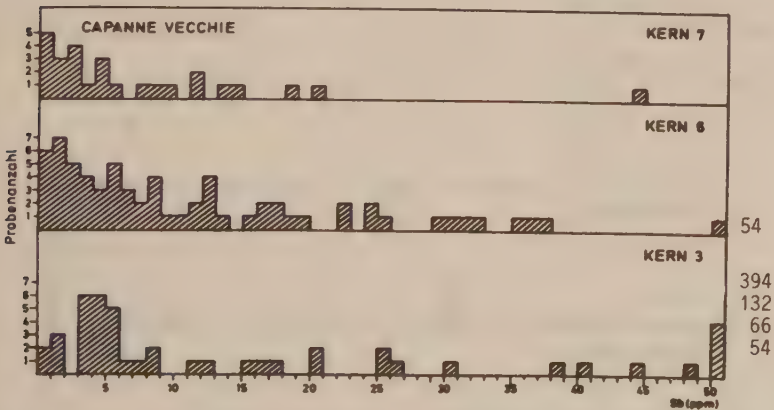


Abb. 50 c: Sb-Häufigkeitsdiagramme der drei Bohrkerne aus dem Gebiet Fenice Capanne. Sb-Konzentrationen größer 50 ppm numerisch am rechten Rand angegeben.

8.1.4. Castel di Pietra - Poggio Vaccaro

Die einzelnen Bohrkern von Castel di Pietra und Poggio Vaccaro werden zusammen dargestellt.

Der Bohrkern von Castel di Pietra entstammt einer Reihe von drei Aufschlußbohrungen im Störungsbereich von Castel di Pietra. Hier sind zahlreiche, meist jedoch taube Quarzgänge verbreitet. Lediglich in einem treten Spuren von Mischsulfidvererzungen auf. Die Erzminerale sind Pyrit, Kupferkies, Bleiglanz und Zinkblende.

Die Bohrung Poggio Vaccaro wurde in einem Sb-höflichen Gebiet, im Bereich der Monte Argentario-Formation, östlich des Tafone-Grabens, niedergebracht. Der Kern ist lediglich bis zur Liegendgrenze des Calcare cavernoso, bis in 125 m Teufe, zu beproben gewesen.

	<u>CASTEL DI PIETRA</u>	<u>POGGIO VACCARO</u>
	KERN 9	KERN 10
Probenanzahl :	120	117
Probenanzahl mit Sb-Gehalt G 0 :	23	29
Sb-Konzentrations- bereich in ppm :	1-61	1-807
Relative Häufigkeit Sb-haltiger Proben:	19.2%	24.8%

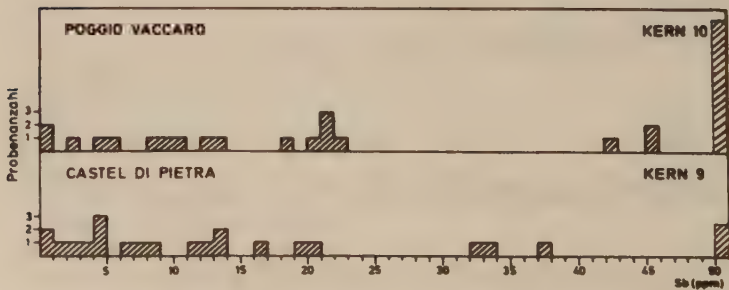


Abb. 51 a: Sb-Häufigkeitsdiagramme von Bohrkern Castel di Pietra und Poggio Vaccaro. Sb-Konzentrationen größer 50 ppm s. Abb. 51 b.

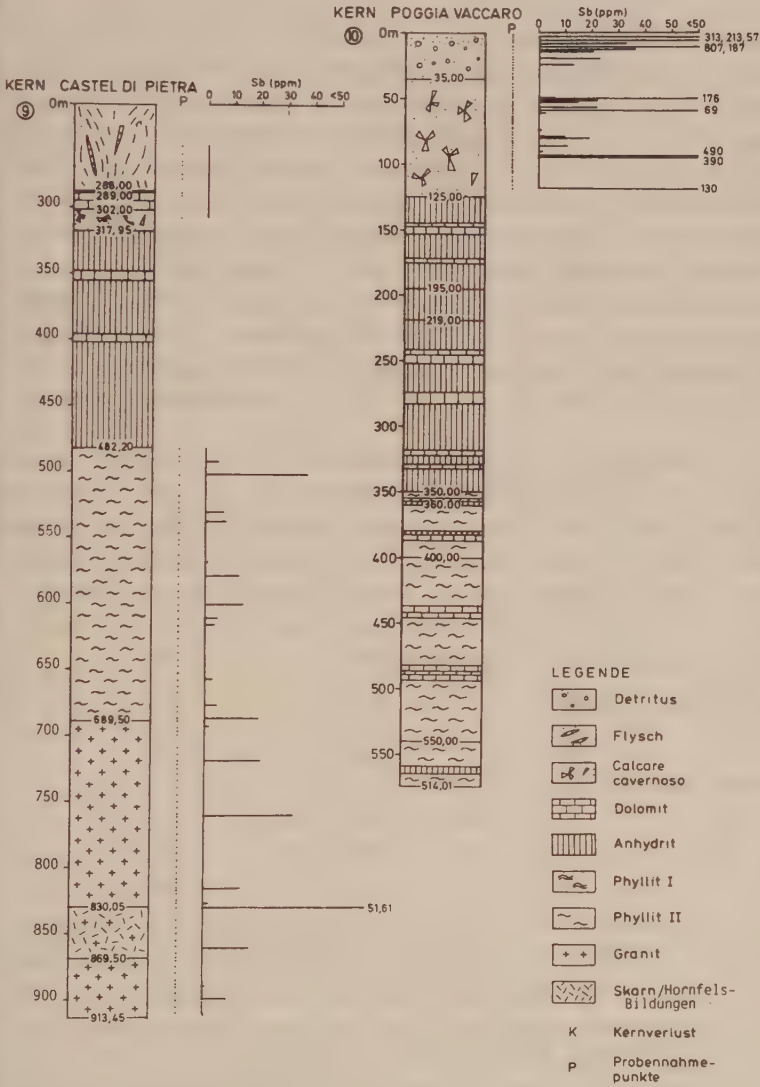


Abb. 51 b

8.1.5. Hornfels-Schiefer

Die Sb-Anomalien in den Bohrkernen sind häufig an Gesteinspartien gebunden, die unter dem Einfluß von metasomatischen Lösungen verändert wurden. Besonders an den Kontaktbereichen von Evaporit-Zwischenlagen oder am Grenzbereich zwischen Boccheggiano-Phylliten und hangendem Calcaren cavernoso haben sich die Gesteine zu Hornfels-Schiefern oder Skarnen umgewandelt. Skarnmineralisation tritt teilweise über den gesamten Mächtigkeitsbereich von Evaporithorizonten (z.B. der 137m mächtige Evaporithorizont von Kern 5 / Niccioleta) auf. Die Evaporithorizonte bestehen zum überwiegenden Teil aus Anhydrit, im Liegenden oft aus Dolomitlagen. Im Bereich der Phyllite sind dies gebänderte, dichte Schiefer. Die metasomatischen Gesteine aus dem Bereich der Evaporite werden in der Literatur (CORTECCI et al., 1983) als Skarnbildungen bezeichnet.

Um den geochemischen Charakter der metasomatischen Veränderungen zu untersuchen, wird der Durchschnittschemismus von Grün-Phylliten mit demjenigen von Hornfels-Schiefern verglichen. Am Beispiel von Kern 5 / Niccioleta (s. Abb. 52a; Tab. 30) werden jeweils zehn Proben einander gegenübergestellt. Dabei weisen die Hornfels-Schiefer gegenüber den weitgehend unbeeinflussten Grün-Phylliten im Hangenden folgende relative Ab- und Anreicherung im Haupt- und Spurenschemismus auf:

Relative Abreicherung von	Si - Al - Na - K - Ti
	V - Cr - Ni - Zn - Rb - Y - Ba
Relative Anreicherung von	Fe - Mg - Ca - P - G.V.
	Co - Cu - Sr - Zr - Sb - Pb .

Die Stoffveränderung der Hornfels-Schiefer gegenüber den unveränderten Phylliten entspricht nach Definition von MEHNERT (1968) einer Basifikation: "Bildung von melanokraten Gesteinen durch Interaktion einer basischen Front, die zu einer metasomatischen Anreicherung von MgO , FeO bzw. Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 und P_2O_5 führt."

Der Basifikation von Gesteinen steht die Granitisierung gegenüber: "Bildung von Graniten aus nichtgranitischen Gesteinen durch Wechselwirkung einer sauren Front, die zu einer metasomatischen Anreicherung von SiO_2 , Na_2O , K_2O durch migrierende Emanationen führt."

	HORNFELSE			GRÜN-PHYLLITE			
	$\bar{x}_{10}$	Min	Max	$\bar{x}_{10}$	Min	Max	
SiO ₂	49.76	37.81	61.04	58.21	50.48-72.05	-	8.45
Al ₂ O ₃	9.55	4.02	16.38	17.25	10.60-20.64	-	7.70
Fe ₂ O ₃	8.40	2.94	18.91	6.50	4.31- 8.39	+	1.90
MgO	5.95	2.23	7.73	3.14	1.97- 4.25	+	2.81
CaO	14.12	11.34	18.84	3.03	1.91- 4.84	+	11.09
Na ₂ O	1.06	<1	2.78	1.26	0.63- 2.72	-	0.02
K ₂ O	1.85	<1	5.82	4.12	3.25- 5.84	-	2.27
TiO ₂	0.57	0.18	1.59	0.88	0.62- 1.81	-	0.31
P ₂ O ₅	0.39	0.20	0.71	0.22	0.16- 0.30	+	0.17
MnO	0.25	0.17	0.36	0.19	0.04- 0.16	+	0.06
G.V.	8.35			5.79	3.98- 8.32	+	2.56
Summe	100.25			100.50			
V	53	11	224	111	37- 123	-	58
Cr	49	<1	305	97	56- 119	-	48
Co	28	4	72	24	13- 30	+	4
Ni	42	8	284	55	20- 74	-	13
Cu	34	10	204	17	8- 24	+	17
Zn	89	38	147	103	62- 124	-	14
Rb	91	7	297	226	110- 272	-	135
Sr	920	183	5200	165	81- 295	+	755
Y	8	<1	27	42	15- 49	-	34
Zr	321	127	518	228	138- 272	+	93
Sb	21	<1	45	1		+	21
Ba	728	<1	3515	2781	1386- 3444	-	2053
Pb	14	3	46	9	2- 26	+	5

Tab.30 : Vergleich des durchschnittlichen Chemismus von Hornfels-Schiefern (Probenanzahl: 10) und hangenden Grün-Phylliten (Probenanzahl: 10) aus Kern5 / Niccioleta (s.Abb. 52a).
Hornfelsschiefer: Teufenbereich 315 - 381.7 m; Grün-Phyllit: Teufenbereich 226 - 305 m. Angegeben sind Durchschnittschemismus und Variationsbreite, Hauptelemente in %, Spurenelemente in ppm; rechte Spalte: Elementgehalte der Hornfelsschiefer in Bezug auf die entsprechenden Gehalte der Grün-Phyllite, angegeben als positiver und negativer Differenzgehalt.

KERN NICCIOLETA

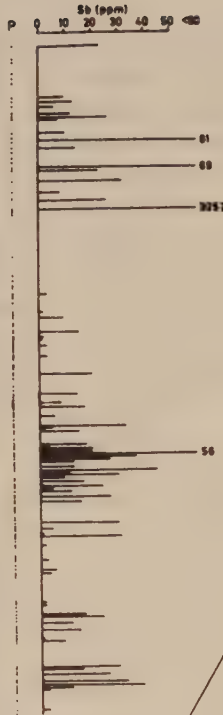
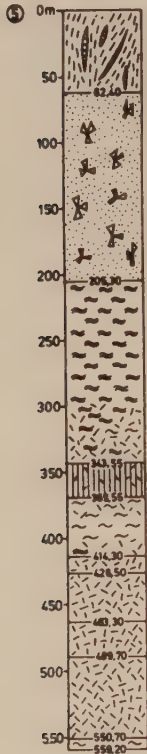


Abb. 52 a

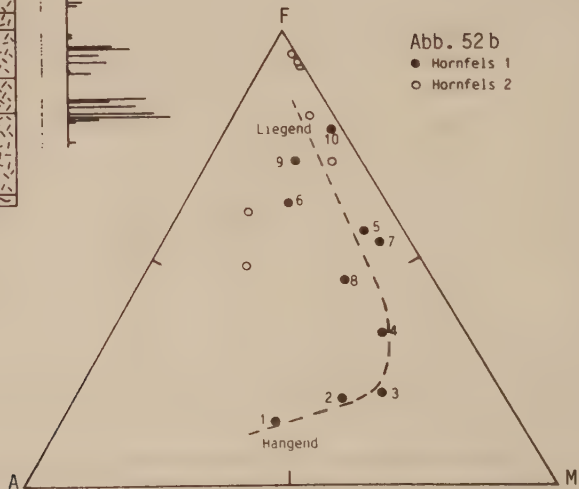


Abb. 52 b

Abb. 52 a: Bohrkern 5/Niccioleta, Lithologie und Verteilung der Sb-Gehalte in ppm. Legende zu den Gesteinstypen wie in Abb. 48 b.

Abb. 52 b: Hornfelsschiefer im AFM-Diagramm. Hornfels 1: Teufenbereich 181.7 - 315 m; Hornfels 2: Teufenbereich 440 - 486 m.
(Analysennummern Hornfels 1: 75046 - 75103, Hornfels 2: 75117 - 75213)

Gesteinspartien im Kontaktbereich von Boccheggiano-Phyllit zu den Evaporit-Horizonten. Diese Position entspricht der typischen Lage der sogenannten "schichtgebunden" Pyrit-Erzkörper der Minengebiete von Niccioleta, Boccheggiano und Fenice Capanne (nach ARISI ROTA et al., 1971 und CORTECCI et al., 1983).

Im AFM-Diagramm können die liegenden Hornfels-Schiefer von den hangenden getrennt werden. Innerhalb der oberen Hornfels-Schiefer zeigt sich ein geochemischer Trend von F-betonten und alkalienärmeren Gesteinen zu mehr und mehr Mg- und Alkalien-betonteren Gesteinen zum Hangenden hin.

Die oberen Hornfelse (Hornfels 1 in Abb.52) sind in ihrem Durchschnittschemismus mit den darüberliegenden und weitgehend unbeeinflussten Grün-Phylliten verglichen worden (vgl.Tab.30). Hierbei zeigte sich der Charakter der metasomatischen Front. Danach sind die überhöhten Sb-Gehalte in den Gesteinen auf metasomatische Stoffzufuhr zurückzuführen, die vom geochemischen Charakter her mit einer Basifikation im Sinne von MEHNERT (1968) zu vergleichen ist. Mit der Zufuhr von Sb hat gleichzeitig eine Zufuhr an leichtflüchtigen Bestandteilen (+ 2.56 % G.V.) und an Ca, Mg, Fe, P und an Sr, Zr, Cu, Pb, Co stattgefunden.

8.1.6. Kluftgesteine

Der plio-pleistozäne Magmatismus hat zur Aufwölbung von Krustenbereichen, Dehnung und zum Aufreißen von Spalten und Kluftsystemen geführt, die als die Aufstiegsbahnen für hydrothermale Lösungen dienten. Die seit Beginn des Tertiärs wirkenden Bruchtektonik-Phasen und Überschiebungen haben zusätzlich die südtoskanische Kruste sehr extensiv zerstückelt. Kluftbildungen sind bis in den mikroskopischen Bereich verfolgbar. Fast kein Bohrkernstück ist völlig frei von Kluft- oder Haarrißmineralisationen oder Hornfels- bzw. Skarnbildungen.

Wie oben gesehen treten die Sb-Anomalien in den Bohrkernen häufig in Zusammenhang mit metasomatischer Mineralisation auf. In vielen Fällen sind diese Sb-Anomalien auch mit dem Auftreten von Kluftmineralisationen verbunden :

In den Bohrkernen von Niccioleta (Nr.1) sind 67 %, von Boccheggiano

(Nr.2) 27% und von Fenice Capanne (Nr.3) 38% aller jeweiligen Bohrkernproben mit Sb-Gehalten größer/gleich 1 ppm an Gesteine gebunden, die von Kluftmineralisationen betroffen sind.

Gangart der Kluftfüllungen sind Quarz, Kalzit mit Chlorit und Epidot. Die häufig begleitenden Erzphasen bestehen zum überwiegenden Teil aus Pyrit und untergeordnet Zinkblende, Bleiglanz und Kupferkies. Mitunter ist massive Pyritvererzung vorhanden.

Die Sb-Anomalien sind mit einer Ausnahme lediglich geochemisch nachweisbar. Innerhalb einer Kluftfüllung mit quarzitischer Gangart konnte in 300 m Teufe einmalig das Mineral Antimonit erzmikroskopisch nachgewiesen werden. Antimonit tritt hier in Form von einzelnen Körnern entlang einer Haarrißfüllung auf, die nach wenigen mm lateral vertaubt. Das Nebengestein ist ein Phyllit der Boccheggiano-Formation.

In Gesteinen mit erhöhten Sb-Gehalten ist meist auch Pyrit als sekundäre Mineralisation vorhanden.

Weiterhin wurde in Gesteinen der Boccheggiano-Formation sekundäre Scheelit-Mineralisation nachgewiesen. Dieser kommt in Form von einzelnen, bis mm-großen unregelmäßigen Scheelit-Körnern in hydrothermalen, massiver Pyrit-Vererzung mit quarzitischer Gangart vor. Dieses Vorkommen ist einzigartig, denn das gesamte Bohrkernmaterial wurde systematisch auf W-Mineralisationen mit der UV-Lampe abgeleuchtet.

Aus dem Bohrkern Niccioleta (Nr.1) wurden 4 Pyrit-vererzte Kluftgesteine geochemisch analysiert. Der Hauptbestand ist SiO_2 - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - CaO - MgO - Na_2O - P_2O_5 . Die anderen Hauptelementoxide liegen in Konzentrationen kleiner 1% vor. Die Spurenelementverteilung ist sehr variabel. Teilweise liegen die Gehalte an Ba - Y - Co - V unterhalb der Nachweisgrenze. Entsprechend den niedrigen K-Gehalten liegen auch niedrige Konzentrationen an Rb vor. Andere Elemente liegen dagegen in anormal hohen Konzentrationen vor: Cr und zum Teil V - Co - Ni - Cu - Zn - Sb. Die Pb-Gehalte sind durchwegs niedrig.

Die Berechnung der Korrelationskoeffizienten für alle Spurenelemente von 25 Proben, die ganz oder teilweise Kluftmineralisationen aufweisen, ergab unter den erzbildenden Elementen hohe positive Korrelationsbeziehungen:

Cu mit Zn, Pb	KK : größer/gleich + 0.97
Y mit Zn, Pb, Cu	+ 0.95
Sb mit Zn, Pb, Cu, Y	+ 0.95

(KK = Korrelationskoeffizient)

Gegenüber den zwei Klufftgesteinen ohne nachweisbare Sb-Gehalte zeigen die zwei Klufftgesteine mit 25 und 160 ppm Sb gleichzeitig hohe Na- und P- Werte, und hohe Konzentrationen an Cr - Ni - Cu - Zn (teilweise V und Co). Die Pb-Gehalte aller vier Klufftgesteine sind dagegen niedrig; sie liegen zwischen 3 und 5 ppm.

Vom geochemischen Charakter her sind die Elemente, die mit Sb gleichzeitig in den Klufftgesteinen angereichert sind, den femischen Elementen zuzuordnen und zeigen dementsprechend die geochemischen Merkmale auf, die auch für die metasomatisch veränderten Gesteine innerhalb der Boccheggiano-Formation zutreffen.

Die Klufftgesteine sind gegenüber den Hornfelsschiefern arm an K, Rb und Y und haben deutlich höhere Konzentrationen an P und Na.

	71002	71023	71060	71063	Durchschnitt n=4
SiO ₂	45.23	46.61	48.39	48.20	SiO ₂ 47.10 %
Al ₂ O ₃	0.91	10.10	1.15	11.97	Fe ₂ O ₃ 16.27 %
Fe ₂ O ₃	18.38	17.09	15.15	14.44	CaO 10.65 %
MgO	8.02	7.05	14.13	9.79	MgO 9.75 %
CaO	12.03	2.22	15.58	12.76	Na ₂ O 7.46 %
Na ₂ O	12.00	12.98	2.90	1.96	Al ₂ O ₃ 6.03 %
K ₂ O	0.90	0.56	0.91	0.77	P ₂ O ₅ 1.61 %
TiO ₂	0.27	0.36	0.03	0.57	K ₂ O 0.79 %
P ₂ O ₅	2.40	2.86	0.53	0.64	MnO 0.38 %
MnO	0.48	0.17	0.53	0.35	TiO ₂ 0.31 %
G.V.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Summe 100.35 %
Summe	100.62	100.00	94.30*	101.45	
V	< 1	364	69	173	
Cr	322	> 300	114	> 300	
Co	> 50	< 1	42	19	
Ni	84	29	16	10	
Cu	> 80	> 80	9	11	
Zn	> 300	62	46	25	
Rb	7	9	10	7	
Sr	103	78	90	778	
Y	< 1	62	< 1	< 1	
Zr	32	32	3	260	
Sb	160	25	< 1	< 1	
Ba	< 1	< 1	< 1	< 1	
Pb	3	5	4	5	

Tab.31: Geochemische Zusammensetzung von vier Klufftgesteinen aus dem Bereich der Boccheggiano-Formation in Kern 1/Niccioleta. Hauptelemente in %, Spurenelementgehalte in ppm.

8.1.7. Zusammenfassung

In den Bohrkernprofilen der Südtoskana sind 3 tektonische Gesteinseinheiten vorhanden. Das Basement, in Form der Boccheggiano-Formation, die Toskaniden II mit dem Calcare cavernoso und die überlagernden Deckschichten des Ligurischen Flysches. Generell ist in den Flyschgesteinen der Bohrkern-Abfolgen die Anzahl der Gesteine mit Sb-Gehalten größer 1 ppm am geringsten. Die höchsten Sb-Konzentrationen kommen in den Gesteinen des Calcare cavernoso vor. Innerhalb der Boccheggiano-Serie liegen die Sb-Werte selten höher als 30 oder 50 ppm. Den höchsten Sb-Gehalt weist eine Probe aus dem Calcare cavernoso (Kern 5 / Niccioleta) mit 3052 ppm auf. Die Kerne aus dem Gebiet von Niccioleta besitzen die größte Anzahl an Sb-haltigen Proben. Hier zeigt eine massive Pyrit-Kluftvererzung 160 ppm Sb und zwei weitere Kluftbildungen jeweils 59 und 118 ppm Sb auf. Der höchste Wert innerhalb der Bohrkernkerne aus dem Gebiet von Boccheggiano liegt bei 31 ppm Sb. Die maximalen Gehalte der Bohrkernkerne aus dem Gebiet von Fenice Capanne stammen aus Gesteinen des Calcare cavernoso und betragen 132 und 394 ppm.

Die Sb-Verteilung in den hier untersuchten Bohrkernen ist anormal. Die Mehrzahl der Bohrkern-Proben besitzt keine nachweisbaren Sb-Konzentrationen größer/gleich 1 ppm. Der Großteil der Sb-Werte liegt im Bereich bis 30 ppm Sb; bis 50 ppm treten nur Einzelwerte auf. Lediglich 15 Proben aus allen Bohrkernen zusammen besitzen Sb-Gehalte von größer 50 ppm (ausgenommen die höheren Sb-Konzentrationen im Calcare cavernoso vom Poggio Vaccaro-Kern). Die Häufigkeitsverteilung der Sb-Werte weist in allen Bohrkernen eine Verteilung auf, wie sie typisch für hydrothermale Vorkommen ist.

Die Sb-Gehalte der Gesteine sind so gering, daß sie mit einer Ausnahme nur geochemisch nachweisbar sind. In einem Fall konnte innerhalb der Boccheggiano-Formation Antimonit als sekundäre Kluftmineralisation erzmikroskopisch nachgewiesen werden. In einer massiven Pyrit-Kluftvererzung wurden mm-große einzelne Scheelitkörner als Einzelvorkommen aufgefunden. Meist ist in Gesteinen mit höheren Sb-Werten auch sekundärer Pyrit vorhanden.

Die Gesteine mit zahlreicheren erhöhten Sb-Werten konzentrieren sich innerhalb der Bohrkernsequenzen auf bestimmte schichtkontrollierte Horizonte :

1. Calcare cavernoso
2. Kontaktbereich von Calcare cavernoso zu überlagernden Flyschabfolgen der ligurischen Deckeneinheit
3. Kontaktbereich von Boccheggiano-Phylliten zu überlagerndem Calcare cavernoso
4. Kontaktbereich von Evaporit-Einschaltungen zu Phylliten der Boccheggiano-Formation .

In der überwiegenden Anzahl der Gesteine mit erhöhten Sb-Gehalten sind auch Kluftbildungen und/oder Skarn- und Hornfelsmineralisationen vorhanden. Die Hornfelsmineralisationen konzentrieren sich besonders auf die Übergangsbereiche von Evaporiteinschaltungen zu phyllitischem Nebengestein.

Eine gewisse Schichtgebundenheit ist für die Pyrit-Vorkommen der Gebiete von Fenice Capanne (Serrabottini), Niccioleta und Boccheggiano nachgewiesen. Diese Pyrit-Vorkommen orientieren sich an denselben Horizonten wie die Sb-Anomalien der untersuchten Bohrkerne, CORTECCI et al. (1983):

1. Massive, schichtgebundene linsenartige Erzkörper innerhalb der Boccheggiano-Formation assoziiert mit Anhydrit-Dolomit-Linsen und lokal mit Skarn
2. Massive z.T. diskordante Erzkörper, am Kontakt zwischen meist Boccheggiano-Metaklastiten und überlagerndem dolomitischen Kalkstein, meist Calcare cavernoso, lokal im Kontakt mit mio-pliozänen Granitoiden
3. Diskordante (Gang- und/oder Skarn-) Mineralisationen, assoziiert mit posttriassischen Ereignissen und/oder tektonischen Störungen .

Nach den S-Isotopen-Untersuchungen verschiedener Bearbeiter (CORTECCI et al., 1983) wird die Entstehung der südtoskanischen Pyrit-Vorkommen am besten durch ein 2-Phasen-Modell erklärt. Demnach kommt es in der 1. Phase entweder unter hydrothermal-sedimentären Bedingungen oder durch epigenetische in situ-Reduktion von Sulfat der Sulfat-Karbonat-Lagen zur Bildung der Pyritvererzungen vom Typ 1 (und teilweise Typ 2 - siehe oben). Die Pyritvererzungen von Typ 3 (und teilweise Typ 2) entstehen in der 2.Phase durch thermische Metamorphose und teilweise Remobilisation während der Intrusion der mio-pliozänen Granitoide.

Innerhalb der Boccheggiano-Formation sind keine Niveaus mit primär erhöhten Sb-Gehalten nachzuweisen, aus denen heraus spätere Mobilisation hätte stattfinden können.

Die Art der Sb-Anomalien-Verteilung in den Abfolgen der hier untersuchten Bohrkern von Niccioleta, Fenice Capanne (Serrabottini) und Boccheggiano deutet auf sekundäre Sb-Zufuhr hin. Gesteine mit Sb-Gehalten größer 1 ppm sind aus den größten Teufen innerhalb der Boccheggiano-Formation bis in die obersten Kernniveaus nachzuweisen. Die Häufigkeitsdiagramme der Sb-Daten jedes hier untersuchten Bohrkernes weisen auf hydrothermale Entstehung der erhöhten Sb-Konzentrationen hin. Der Sb-Gehalt der Gesteine steht meist in positiver Korrelation mit gleichzeitig vorhandenen sekundären Kluft-, Hornfels- oder Skarnbildungen und häufig auch sekundären Pyritvererzungen. Mit der sekundären Sb-Zufuhr im Rahmen von Kluft- oder Hornfels-/Skarnbildungen ist oft eine gleichzeitige Zufuhr an femischen Elementen verbunden.

Nach diesen Untersuchungsergebnissen zum Sb-Gehalt und zur Sb-Verteilung werden die Gesteine des südtoiskanischen oberen Basements, die Gesteine der Boccheggiano-Formation, als die primären Muttergesteine und Lieferanten des Sb-Inhalts der jungen sekundären Sb-Vererzungen der Südtoskana ausgeschlossen.

Bohrkern:	N	B	S	B	N	S	S	B	P	V	N	C	C	C
ital.Nr.:	69	161	179	177	288	251	148	70	120	117	13	3	18	4
Arbeits-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Sb: 1 - 10 ppm	6	19	20	16	43	42	19	12	15	8	1	1	1	1
11 - 20	9	20	3	8	27	16	6	2	5	5	1	0	0	0
21 - 30	6	4	3	4	15	6	1	0	1	5	0	0	1	0
31 - 40	1	1	1	1	9	7	0	0	3	0	0	0	0	0
41 - 50	0	0	2	0	1	0	1	0	0	3	0	0	0	0
51	4	0	6	0	4	1	0	0	2	10	0	0	0	0

Tab. 32: Probenanzahl je Sb-Konzentrationsbereich der verschiedenen untersuchten Bohrkern. Gesamtprobenanzahl: 1618; N=Niccioleta, B=Boccheggiano, S=Serrabottini (Fenice Capanne), P=Castel di Pietra, V=Poggio Vaccaro, C=Campiglia.

Nach Lithologie, regionalmetamorpher Überprägung und tektonischer Position der Calamita-Einheit ist in Übereinstimmung mit neueren Alterszuordnungen (BODECHTEL, 1965; DESCHAMPS, 1980; TONGIORGIO & BAGNOLI, 1981) das wahrscheinliche Alter dieser Gesteinsabfolge mit Ordovizium bis Silur anzusetzen. Damit sind die Calamita-Schiefer die ältesten oberflächennahen Gesteine der Südtoskana.

Die Intrusion des Porto Azzuro-Plutons hat zu einer Krustenaufwölbung im Bereich der Calamita-Halbinsel geführt und die Gesteine thermomorph überprägt. Zahlreiche Apophysen durchdringen im nahen Dachbereich des Plutons die kristallinen Schiefer.

Die Sb-Gehalte der Calamita-Schiefer liegen im Bereich der Profilaufnahme zwischen 1 und maximal 42 ppm. Im Vergleich zur Anzahl der Sb-haltigen magmatischen Gesteine des Monte Capanne-Plutons und der Mittel-elba-Porphyre sind die Gesteine der Calamita-Einheit am Sb-reichsten (s.Tab.33). Es zeigt sich ein Anwachsen der relativen Häufigkeit von Sb-haltigen Proben vom Westteil der Insel zum Osten hin.

Insel Elba		n	N	Nc
W	Monte Capanne-Pluton	32	15	47 %
	Mittel-elba-Porphyre	20	11	55 %
O	Calamita-Schiefer	18	11	61 %
n = Gesamtprobenanzahl				
N = Probenanzahl mit Sb-Gehalten größer 1 ppm				
Nc = Relative Häufigkeit von Sb-führenden Proben				

Tab.33 : Relative Häufigkeit von Sb-führenden Proben in magmatischen Gesteinen und kristallinen Schiefern der Insel Elba.

Innerhalb des Straßenprofils werden die Gesteine von S nach N zunehmend etwas Sb-ärmer. Die Proben mit den höheren Sb-Gehalten liegen in größerer Nähe zu der Magnetit-Lagerstätte Calamita. Die Sb-Gehalte in den Calamita-Schiefern mit Werten größer 5 ppm sind zu den Fe-Konzentrationen negativ korreliert. In den Gesteinen mit Sb-Gehalten bis 5 ppm sind die

	Sb	Fe		Sb	Fe
Si	+ .79	- .84	V	- .25	+ .66
Al	- .78	+ .83	Cr	- .40	+ .67
Fe	- .69	1.00	Co	- .42	+ .84
Mg	- .50	+ .73	Ni	- .45	+ .22
Ca	- .47	+ .44	Cu	- .37	- .57
NA	- .49	+ .15	Zn	+ .19	- .40
K	+ .22	+ .57	Rb	- .12	+ .57
Ti	- .33	+ .46	Sr	+ .29	+ .12
P	- .09	+ .02	Y	- .29	+ .28
Mn	- .36	+ .69	Zr	+ .32	- .43
			Sb	1.00	- .69
			Ba	+ .79	- .05
			Pb	- .28	+ .43

Tab.34: Korrelationskoeffizienten von Sb und Fe der Calamita-Schiefer zu Haupt-, Neben- und Spurenelementen.

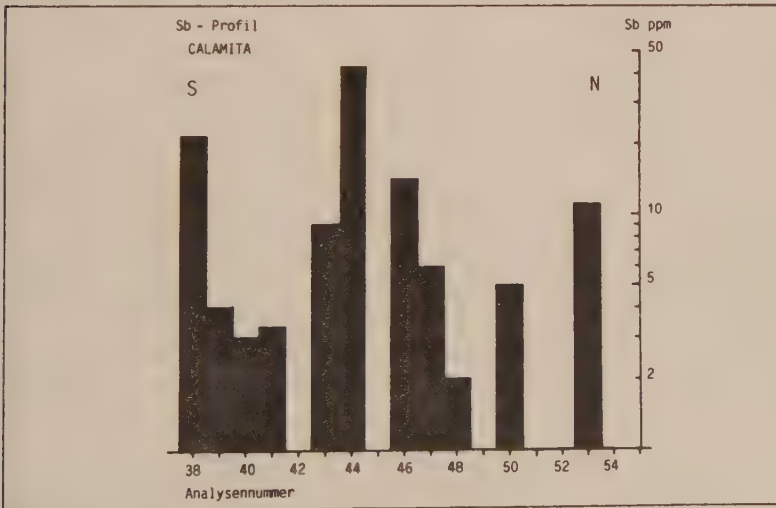


Abb.54: Sb-Konzentrationen des Straßenprofils zwischen Capoliveri und Südspitze der Halbinsel Calamita.

Korrelationsbeziehungen zwischen Sb und den anderen Elementen generell undeutlich. Die Gesteine mit hohen Sb-Werten von 21 und 42 ppm sind Na-betont ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: 1.78 und 1.74). In der Probe mit 42 ppm Sb sind gleichzeitig die femischen Elemente V, Cr, Co und Cu stark angereichert, die Elemente Sr, Y, Zr, Ba und Pb extrem verarmt. Der Fe-Gehalt dieser Probe liegt im Bereich der durchschnittlichen Fe-Konzentrationen der Calamita-Schiefer. Die geochemische Zusammensetzung dieser an Sb angereicherten Probe zeigt den Charakter der metasomatischen Überprägung auf. Mit der Zufuhr von Na und Sb sind femische Elemente, ohne Fe, zugeführt worden. In den Sb-haltigen Gesteinen sind die Elemente Fe und Sb negativ miteinander korreliert (Korrelationskoeffizient: -0.69). Sb ist in den Gesteinen mit den Elementen Si und Ba deutlich positiv korreliert (Korrelationskoeffizient: $+0.79$). Schwache positive Korrelationsbeziehungen bestehen von Sb zu den Elementen K, Zn, Sr und Zr.

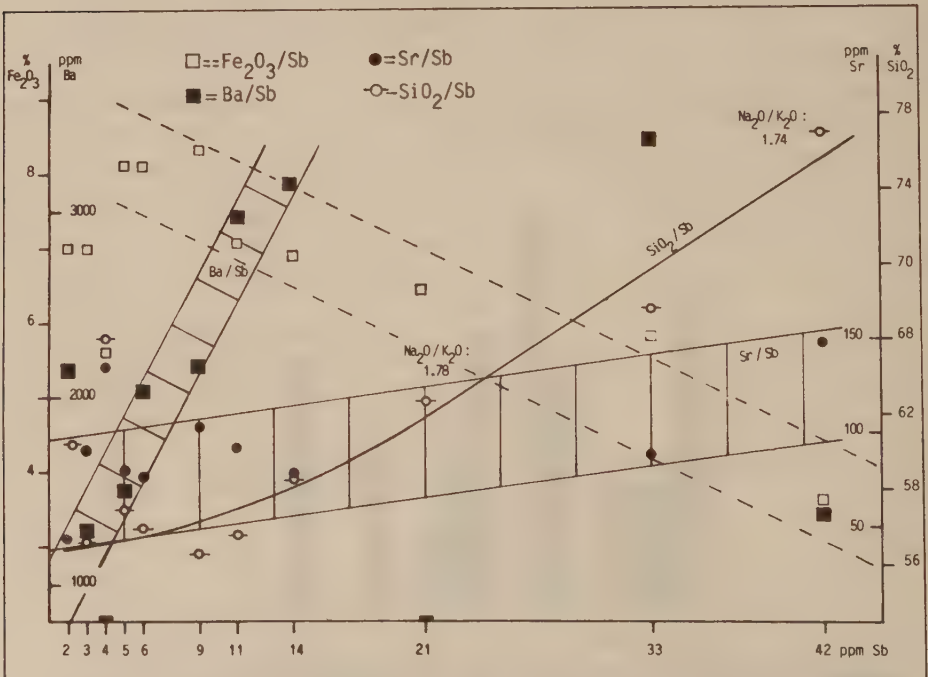


Abb.55: Variationsdiagramm Fe, Ba, Ba, Si / Sb der Calamita-Schiefer mit Sb-Konzentrationen größer 1 ppm. Straßenprofil Capoliveri-Südspitze der Halbinsel Calamita.

Die Berechnung der Korrelationskoeffizienten von Fe und Sb zu den anderen Elementen zeigt, daß Fe und Sb sich in den Calamita-Schiefern gegenläufig zu den anderen Elementen verhalten (s.Tab.34).

Das Fe weist normale geochemisch positive Beziehungen zu den Elementen Al, Mg, Mn und V, Cr, Co (Korrelationskoeffizienten größer + 0.60) auf.

Die Sb-Daten der hier untersuchten Calamita-Schiefer weisen eine anormale Häufigkeitsverteilung mit einzelnen, erhöhten Sb-Konzentrationen auf. Die geochemische Zusammensetzung der Gesteine mit höheren Sb-Gehalten zeigt zum Teil starke metasomatische Überprägung auf. Alle Gesteine des hier untersuchten Profils weisen mehr oder weniger stark auf die thermometamorphe und metasomatische Überprägung der Calamita-Schiefer durch den dicht unterlagernden Porto-Azzuro-Pluton auf.

Gegenüber der Sb-Verteilung in den magmatischen Gesteinen von Ost- und Mittelalba ist der Anteil von Sb-haltigen Proben in den Calamita-Schiefern am größten. Dieses Verteilungsbild deutet darauf hin, daß in erster Linie das Vorhandensein dieser kristallinen Schiefer und nicht das Vorkommen von magmatischen Gesteinen für die Verbreitung von höheren Sb-Gehalten in den Gesteinen von Elba verantwortlich ist.

Die Alterseinstufung dieser kristallinen Gesteine mit Ordovizium bis Silur beruht vor allem auf der lithologischen Vergleichbarkeit mit den altpaläozoischen Serien der Apuaner Abfolge. Hier wie dort treten innerhalb von klastischen Metasedimenten Porphyroide und Metabasite auf, die in der Apuaner Abfolge in genetischem Zusammenhang mit Sb-Anomalien und Hg-Vererzungen stehen. Durch die lithologische und stratigraphische Parallelisierung dieser nord- und südtoskanischen Serien wird es auch gut wahrscheinlich, daß es hier wie dort im Zusammenhang mit einem vergleichbaren magmatischen Ereignis zu Förderung von Sb kam. Die hier festgestellten erhöhten Sb-Gehalte in kristallinen Schiefern der Calamita-Abfolge können auf einer teilweisen in situ-Mobilisation vermutlich primär angelegter, erhöhter Sb-Konzentrationen beruhen.

Anhand dieser Ergebnisse können die Calamita-Schiefer Elbas als mögliche Muttergesteine der jungen epigenetischen Sb-Vererzungen auf dem südtoskanischen Festland in Betracht gezogen werden.

8.3. Apuaner Abfolge

Im Rahmen der geochemischen Bearbeitung verschiedener toskanischer Gesteine auf ihren Sb-Gehalt hin, ist die Untersuchung der altpaläozoischen Gesteine der Apuaner Abfolge von besonderer Wichtigkeit. Innerhalb dieser Serien treten in Nachbarschaft zu dem bearbeiteten Profil die Hg-Vererzungen von Levigliani und Ripa auf. Mit großer Wahrscheinlichkeit bilden Gesteinsabfolgen vergleichbar den altpaläozoischen Serien der Apuaner Abfolge die Liegendserien der südtoskanischen Boccheggiano-Formation mit den dortigen epigenetischen, sekundären Sb-Anomalien.

Das nördlich der Lagerstätte Levigliani aufgenommene Profil ist für die geochemische Auswertung vom Hangenden zum Liegenden in 5 Abschnitte unterteilt:

Buti-Gruppe (Alter: Silur)

- 1: Obere klastische Metasedimente (Scisti superiori)
- 2: Schwarzschiefer, porphyrische Schiefer, Metabasit

Filladi inferiori - Einheit (Alter: Ordovizium - ? Mittelsilur)

- 3: Klastische Metasedimente im Hangenden der porphyrischen Zwischenlagen
- 4: Klastische Metasedimente im Liegenden und Hangenden, begrenzt durch porphyrische Einschaltungen
- 5: Klastische Metasedimente im Liegenden der ersten porphyrischen Einschaltung.

In den Gesteinen des Abschnittes 2 befinden sich in südlicher Nachbarschaft zum hier aufgenommenen Profil die Zinnobervererzungen der Lagerstätte Levigliani.

Von insgesamt 40 analysierten Proben der Filladi inferiori- und Buti-Einheit besitzen 7 Gesteine nachweisbare Sb-Konzentrationen. Die Werte liegen zwischen 3 und maximal 176 ppm Sb. Die Gesteine der Profilabschnitte 1, 3 und 5 zeigen keine Sb-Konzentrationen größer 1 ppm. Eine Häufung von erhöhten Sb-Gehalten tritt in den Schiefen der Buti-Gruppe, in Profilabschnitt 2, mit Werten von 3 bis 34 ppm Sb auf. In Profilab-

schnitt 3, begrenzt im Liegenden und Hangenden von Porphyroid-Einschaltungen, besitzen zwei klastische Metasedimentgesteine Sb-Gehalte von je 15 und 176 ppm. Das Gestein mit dem Sb-Gehalt von 176 ppm ist reich an bituminösem Material mit reichlicher Pyrit-Vererzung auf den Schieferungsflächen. In Profilabschnitt 2 (silurische Buti-Gruppe) liegen mehrmals erhöhte Sb-Konzentrationen in Schwarzschiefern (3 Proben), porphyrischen Schiefern (1) und in einem basischen Metatuffit (1) vor.

In den altpaläozoischen Gesteinen der Apuaner Abfolge treten horizontgebunden erhöhte Sb-Konzentrationen in folgenden Serien auf:

1. in der Buti-Gruppe (Profilabschnitt 2)
2. innerhalb der Filladi inferiori (Profilabschnitt 4).

Das charakteristische gemeinsame Element beider Profilabschnitte ist neben erhöhter Sb-Führung das Auftreten von Porphyroiden bzw. porphyrischen Schiefern und der generell erhöhte Pb- und Zn-Untergrund der Gesteine (s. Abb. 56).

Die Zn-Gehalte der klastischen Metasedimente liegen durchschnittlich etwa 2.5 mal höher als die Pb-Konzentrationen. In den Schwarzschiefern ist dagegen Pb gegenüber Zn angereichert. Im Durchschnitt sind hier die Pb-Konzentrationen etwa 5 mal höher als die Zn-Gehalte.

Innerhalb des bearbeiteten Profils ist anhand der kontinuierlich fallenden Gehalte an Pb und Zn in den Abschnitten 5, 3 und 1 vom Liegenden zum

	% Fe_2O_3	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
Metasedimente n=28	6.20	133	13	214*	43	104	39
Schwarzschiefer n=5	11.09	193	19	260*	56	58	108
Porphyrische Schiefer n=4	3.09	116	7	250*	45	250*	205
Metabasit n=1	6.47	100	13	195*	50	105	98

Tab. 35: Durchschnittsgehalte in verschiedenen Gesteinstypen der Apuaner Abfolge. Spurenelemente in ppm; * = Werte liegen oberhalb des Meßbereiches von Ni, sind durch Vergleichsmeßungen überprüft und liegen in guter Annäherung zu den tatsächlichen Konzentrationen.

Hangenden hin eine stetige Entwicklung abzulesen. Dieser Trend wird durch das 2-malige Auftreten eines sauren Vulkanit-Ereignisses innerhalb der Filladi inferiori- und in der jüngeren Buti-Einheit unterbrochen. Mit Einsatz der sauren Magmatite erfolgt eine generelle Anhebung der Pb- und Zn-Werte in den Gesteinen der Profilabschnitte 4 und 2 (vgl. Abb. 56). Pb und Zn sind in den quarzitischen und phyllitischen Metasedimenten positiv korreliert (Korrelationskoeffizient: +0.82). Hohe Sb-Werte in den Gesteinen sind teilweise eng mit erhöhten Pb- und Zn-Konzentrationen verbunden.

Die Zr-Gehalte der klastischen Metasedimente sind vom Anteil an sandigem und tonigen Ausgangsmaterial in den Gesteinen abhängig. Die tonreichen Ausgangsgesteine besitzen geringere Konzentrationen an Zr. In den quarzitischen und phyllitischen Schiefern sind die Elemente Si und Zr positiv korreliert (Koeffizient: +0.70). In den Gesteinen der Apaner Abfolge nehmen die Zr-Gehalte in den Gesteinen vom Liegenden zum Hangenden hin ab. Die zwei Porphyroid-Ereignisse innerhalb der Filladi inferiori- und Buti-Einheit (Profilabschnitte 4 und 2) fallen jeweils in eine Sedimentationsphase mit erhöhter feinklastischer Schüttung. Diese Entwicklung zu feinklastischeren Sedimenten ist mit einer ehemaligen Ausbildung von tieferen Becken in Übereinstimmung zu bringen. In Verbindung mit verstärkter Förderung von sauren Vulkaniten im Silur entstehen unter reduzierenden Bedingungen die heutigen Schwarzschiefer-Horizonte der Buti-Gruppe. Ebenso wie die Zr-Werte in den Gesteinen zu den jüngeren Abfolgen hin stetig abnehmen zeigen auch die Fe-Gehalte eine kontinuierliche Abnahme zum Hangenden hin (Abb.56).

In Abhängigkeit vom Anteil an tonigem und sandigem Ausgangsmaterial der ehemaligen Sedimente treten innerhalb der Profilabschnitte Konzentrationsschwankungen auf. Die Schwarzschiefer, die teilweise Pyritführung aufweisen, besitzen die größten Fe-Gehalte (11.09%), die Porphyroide, die niedrigsten (3.03%). Im Vergleich zu den Verteilungskurven der Pb- und Zn-Gehalte, die ebenfalls einen generellen Trend zur Abnahme in den jüngeren Gesteinsabfolgen zeigen, erhöhen sich in den Profilabschnitten 2 und 4 die Fe-Konzentrationen nicht. Dies deutet darauf hin, daß die Entstehung von erhöhten Sb-, Pb- und Zn-Konzentrationen in den Abschnitten 2 und 4 nicht in genetischer Beziehung zum Fe-Gehalt stehen.

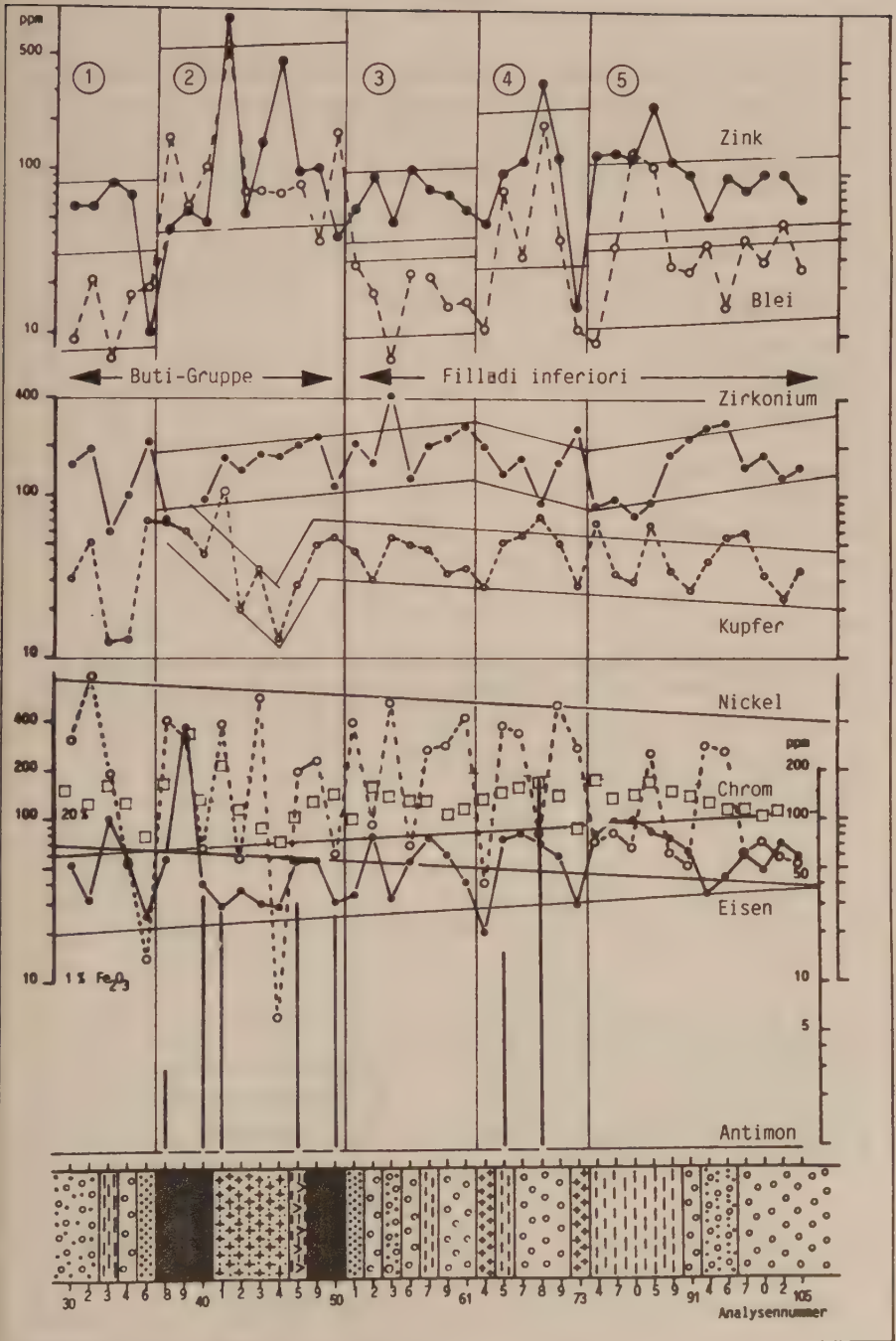


Abb. 56 : Apuaner Abfolge - geochemisches Profil; Legende s.folgende Seite.

MURCHISON GREENSTONE BELT :	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sb	Hg	Pb
Grau-grüne, Si-reiche - chloritreiche Karbonatgesteine (GS, n=6)	1774	70	993	45	55	573	5385	194	34
Massiver Basalt (MR 11)	244	69	193	52	106	-	-	-	25
Talk-Karbonat-Schiefer (WSC 5)	3401	-	2200	8	84	94	116	-	-
Dunkler Tonschiefer mit Pyrit (MR 63T)	481	52	550	64	73	670	29	185	24 *
Chlorit-Schiefer (MF 1)	750	60	680	75	117	218	36	600	25
Chlorit-Serizit- Schiefer (MF 2)	258	34	275	33	92	93	57	60	26
Quarz-Serizit- Schiefer (M 11)	6	32	109	7	13	20	259	50	9
Massiver Quarzit (M 5) " Sb-Line-Marker "	442	34	78	11	37	61	23	70	8
NORMALE SEDIMENTGESTEINE :									
Tonschiefer	90	19	68	45	95	13	1.5	0.4	20
Sandsteine	35	0.3	2	x	16	1	0.0x	0.03	7

Tab. 37 : Spurenelementgehalte von Gesteinen der Murchison Range und von normalen Sedimentgesteinen. Konzentrationsangaben in ppm.
Murchison Range: GS: Alpha-Gravelotte Area/Van Vuuren; MR: Alpha-Gravelotte underground and surface, and regional/Van Vuuren; WSC: Weigel Area/R. Muff; MF: Free State Mine Area-Auriferous Traverse/P. Cilliers; M: Leysdorp Area and United Jack/M. Viljoen & C. Van Vuuren; *: und 270 ppm Au, 4 ppm W, 3 ppm Bi.
Sedimentgesteine: TUREKIAN (1972).

Abb. 56 Forts.: Geochemisches Profil der Apuaner Abfolge - nördlich Levigliani/Apuaner Alpen. Profile der Elemente Sb, Fe, Cr, Ni, Cu, Zr, Pb und Zn. Lithologie nach Klassifikation für klastische Sedimente nach Moore & Dennen (1970), s. Abb. 42b.

Legende:

-  Metasandsteine
-  Metasubarkosen
-  Metaarkosen
-  Metatonschiefer
-  Schwarzschiefer
-  Porphyrische Schiefer
-  Porphyroide
-  Metatuffit

Dies findet Bestätigung durch die korrelativen Beziehungen von Fe in allen Gesteinsvarietäten. Die geochemischen Beziehungen von Fe innerhalb der Schwarzschiefer, der Porphyroide und quarzitischen und phyllitischen Gesteine entsprechen dem gesetzmäßigen positiven Korrelationsverhalten zu den femischen Elementen (s.Tab.36).

Porphyroide n=4		Schwarzschiefer n=5		Quarzite und Phyllite n=28	
Fe_2O_3		Fe_2O_3		Fe_2O_3	
Al	+ .75	P	+ .97	Al	+ .83
Ti	+ .87	Mn	+1.00	Mg	+ .74
P	+ .77	V	+ .97	K	+ .65
Cr	+ .72	Cr	+ .99	V	+ .90
Na	- .79	Co	+1.00	Cr	+ .71
Ba	- .74	Si	- .82	Co	+ .92
Zr	- .99	Y	- .93	Ba	+ .69
Ni	- .62	Rb	- .65	Si	- .93
				Zr	- .74

Tab.36 : Korrelationskoeffizienten von Fe zu anderen Elementen größer +/- 0.60 in den Gruppen der Porphyroide, Schwarzschiefer und Quarzite, Phyllite. n = Probenanzahl.

Die Cr- und Cu-Konzentrationen in den Gesteinen der Apuaner Abfolge liegen in der Größenordnung vergleichbarer anderer Tonschiefer und Sandsteine (vgl. Tab. 35 und Tab. 37). Die Cu-Gehalte aller untersuchten Schiefer bewegen sich zwischen 40 und 50 ppm, die Cr-Gehalte zwischen 100 und 130 ppm. In den Schwarzschiefern sind mit erhöhten Fe- auch höhere Cr-Werte (rund 190 ppm) vorhanden. Innerhalb des Profils steigen die Cu-Werte bis zu Beginn der Buti-Gruppe leicht an, fallen in den Schwarzschiefern etwas ab und steigen mit Einsatz der porphyrischen Schiefer erneut steil an. Denselben Trendverlauf nimmt das Element Ni, deutlich besonders innerhalb der Buti-Gesteine.

Das Cr-Profil verläuft im großen und ganzen wie das Fe-Profil - die Korrelationsbeziehungen zwischen diesen Elementen sind durchwegs von hohem Wert (s.Tab. 36).

Mit Ausnahme generell erhöhter Pb- und hoher Zn-Konzentrationen in den porphyrischen Schiefer n entspricht die geochemische Zusammensetzung der Apuaner Gesteine durchaus dem jeweiligen Chemismus anderer, vergleichba-

rer Gesteine. Ungewöhnlich hoch sind dagegen in allen untersuchten kristallinen Schiefern dieser Abfolge die Ni-Gehalte. Die Daten streuen stark, zeigen aber doch einen generellen Trend zu höheren Werten vom Liegenden der Filladi inferiori zu den hangenden Serien der Buti-Gruppe. Hohe positive Korrelationsbeziehungen bestehen zwischen Ni und Cu (in Schwarzschiefern: +0.83; in porphyrischen Schiefern: +0.97) in den Gesteinen der Buti-Gruppe. In den quarzitischen und phyllitischen Gesteinen liegen keine deutlichen Korrelationsbeziehungen zwischen Ni und den anderen Elementen vor.

Im Vergleich zu normalen Tonschiefern mit 68 ppm Ni und 90 ppm Cr (vgl. Tab. 37) besitzen die klastischen Metasedimente der Apuaner Abfolge Gehalte von 130 ppm Cr und rund 200 ppm Ni. Die Ni-Gehalte dieser Gesteine sind also um etwa das 3-fache gegenüber normalen Tonschiefern angereichert. Eine rund 50%-ige Erhöhung der Ni-Gehalte wird bei der metamorphen Überprägung von Tonschiefern festgestellt. Metamorphe ehemalige Tonschiefer besitzen gegenüber nicht überprägten Tonschiefern mit 71 ppm Ni (TUREKIAN & CARR, 1960). Die hohen Ni-Werte der Apuaner Gesteine können dementsprechend nicht allein durch die metamorphe Überprägung hervorgerufen worden sein. Die hohen Ni-Konzentrationen entsprechen auch nicht der Pyrit-Führung der Gesteine. Im Gegensatz zu den Fe-Gehalten, nehmen die Ni-Werte von den liegenden zu den hangenden Gesteinen hin zu. Das Element Cr verhält sich in den kristallinen Schiefern wie das Fe.

Innerhalb des Profils ändert sich in charakteristischer Weise das Cr/Ni-Verhältnis der Schiefer. In Profilabschnitt 5, ohne Zwischenschaltungen von Porphyroiden, liegt das Cr/Ni-Verhältnis bei 2:1. In den darüberliegenden Gesteinen liegt zum überwiegenden Teil ein Cr/Ni-Verhältnis von 1:3 vor. In den obersten Gesteinen, im Hangenden des 2. Schwarzschieferhorizontes, nimmt das Cr/Ni-Verhältnis wieder zu.

Die höheren Ni-Gehalte und das sich ändernde Cr/Ni-Verhältnis steht in Beziehung zum ersten Einsatz von Porphyroid-Zwischenschaltungen. An diese sauren Metavulkanite sind in den Profilabschnitten 2 und 4 erhöhte Spurenelementgehalte von Sb, Pb und Zn geknüpft. Der Höhepunkt dieser Elementanreicherungen fällt in den Abschnitt der Buti-Gesteine. An diese sind wiederum auch die Hg-Vererzungen von Levigliani und Ripa gebunden.

Hohe primäre Ni-Gehalte besitzen in erster Linie Ultrabasite. Die Ni-Konzentrationen liegen in Ultramafititen bei 2000 ppm, in Basalten bei 130 ppm (TUREKIAN & CARR, 1960). Die außergewöhnlich hohen Ni-Gehalte

in den Gesteinen der altpaläozoischen Apuaner Abfolge stammen vermutlich von ultramafischen oder mafischen Magmatiten des ehemaligen Ablagerungsraumes ab.

Sowohl innerhalb der Buti-Gruppe wie auch in der Filladi inferiori-Einheit sind neben den sauren Metavulkaniten Metadiabas-Einschaltungen und Chlorit-Albit-Schiefer verbreitet (BERGMANN, 1969). In Nachbarschaft des hier bearbeiteten Profils befinden sich innerhalb der Filladi inferiori die Metabasit-Vorkommen des Valle del Giardino. Nach geochemischen Untersuchungen liegen die Metabasite der Filladi inferiori-Einheit im Feld für Kalkalkali- und Within plate-Basalte, unterscheiden sich von Metabasiten der Boccheggiano-Formation durch signifikante Unterschiede im Y/Nb-Verhältnis (GIANELLI & PUXEDDU, 1979). Einige dieser untersuchten Metabasite der Filladi inferiori-Einheit haben Ni-Gehalte zwischen 70 und 150 ppm, Cr-Werte von 250 bis 350 ppm und bis zu rund 160 ppm Zn (Proben: Ap 20, 46, 52 und 53 in GIANELLI & PUXEDDU, 1979).

Im Zusammenhang mit Ni-reichen Gesteinen, Sb-Anomalien und Hg-Vererzungen der altpaläozoischen Apuaner Abfolge sei auf den Spurenchemismus der die Sb-Line begleitenden Nebengesteine der Murchison Range/Republik Südafrika hingewiesen. Tonschiefer, Chlorit- und Chlorit-Serizit-Schiefer enthalten hier ausgesprochen hohe Ni- (100-680 ppm), Cr- (260-480 ppm) und As-, Sb- und Hg-Gehalte (s. Tab. 55). Gleichzeitig liegen die Co-, Cu-, Zn- und Pb-Konzentrationen im Konzentrationsbereich normaler, durchschnittlicher Sedimentgesteine. Die sogenannten Magnesiopeleite (Typ 1: 70 % Quarz und 30 % Chlorit; Typ 2: 40 % Chlorit und 60 % Quarz) mit MgO-Gehalten zwischen 10 und 13 %, deuten auf die genetische Verwandtschaft dieser Gesteine mit benachbarten komatiitischen Laven hin (PEARTON, 1982).

Die anormal erhöhten Sb-Werte in den Gesteinen der Apuaner Abfolge werden hier als primär synsedimentäre Anreicherungen interpretiert. Diese stehen in genetischer Beziehung

- a) zum Auftreten eines oberordovizischen bis silurischen sauren Vulkanismus mit Förderung von Hg, Pb und Zn und
- b) einem assoziierten basischen (bis ultrabasischen?) Vulkanismus, der etwas früher einsetzte und zu den erhöhten Ni-Gehalten in den klastischen Sedimenten führte.

Nach diesen Ergebnissen weisen die hier untersuchten Gesteine der Apuaner Abfolge gute Indikationen auf, um als Muttergesteine der südtoskanischen jungen Sb-Vererzungen diskutiert zu werden.

Anschließend werden nochmals alle wichtigen Ergebnisse der Untersuchungen zu potentiellen Sb-Muttergesteinen zusammengefaßt.

9. ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE: Die potentiellen Sb-Muttergesteine der südtoiskanischen Mineralisationen

Die wesentlichen Untersuchungsergebnisse werden abschließend zusammengefaßt. In Anbetracht der ausführlichen Zusammenfassung zu den jungen magmatischen Gesteinen in Kap. 4.6. wird an dieser Stelle nur noch kurz auf die wichtigsten Aspekte eingegangen. Im zweiten Abschnitt sind die Ergebnisse zu den Untersuchungen an verschiedenen Gesteinen des Basements zusammengestellt.

9.1. Plio-pleistozäne Magmatite der Südtoskana

Die jungen Magmatitvorkommen zeigen von Westen nach Osten eine Entwicklung von granodioritischen über quarzmonzonitische bis zu granitischen Magmen. Die jüngsten Vulkanite und Subvulkanite im Osten haben intermediären bis leicht basischen Charakter. Zwischen Alter und geographischem Abstand der wichtigsten Vorkommen besteht eine lineare Abhängigkeit (DEHM, 1983; S.34).

Der genetische Verwandtschaftsgrad aller hier untersuchten Magmatite untereinander wird in den Harker-Diagrammen mit den Elementen Ca, Mn und Ti deutlich. Alle Vorkommen liegen auf einer gemeinsamen Achse negativer Steigung.

Im Vergleich zu anderen Magmatiten der Erde besitzen die südtoiskanischen Vorkommen erhöhte mittlere Gehalte der Spurenelemente Rb - Y - Pb - Sb, und nur in den sauren Magmatiten zusätzlich der Elemente Ni und Cr. Die V-Gehalte dagegen sind durchwegs in niedrigeren Konzentrationen vorhanden.

In den einzelnen Magmatiten nehmen innerhalb der überwiegend sauren westlichen Vorkommen bei zunehmenden mittleren Si-Gehalten, in den Plutoniten, die mittleren Elementgehalte von Ni - Cu - Pb - Zn - Y - Ba zu und in den Vulkaniten, die mittleren Gehalte von Cr - Co - Ni, zu. Dementsprechend ist eine Änderung der Krustenzusammensetzung im Bereich der Aufschmelzung von West nach Ost angezeigt (s. Abb. 57).

Nach früheren Arbeiten und den eigenen Untersuchungen dieser Arbeit sind keine primären Sb-Erzphasen in den jungmagmatischen Gesteinen vorhanden. Geochemisch lassen sich in einzelnen Proben Sb-Gehalte zwischen 1 und rund 90 ppm nachweisen (max. 91 ppm Sb in einer Probe aus dem hydrothermal überprägten Bereich einer Störungszone). In der Regel liegen die höchsten Sb-Konzentrationen der Magmatitgesteine in der Größenordnung von 20 bis 30 ppm. Die relative Häufigkeit von Proben mit Sb-Gehalten größer/gleich 1 ppm beträgt in den Plutoniten 36%, in den Vulkaniten 41%. Die Anzahl von Sb-haltigen Proben und die Höhe der Sb-Werte sind unabhängig vom chemischen Differenzierungsgrad, der räumlichen oder zeitlichen Abfolge der einzelnen Magmenvorkommen.

Unter allen analysierten Spurenelementen zeigt das Element Sb mit Abstand die höchsten Streuwerte. In den Plutoniten folgen mit den zweithöchsten Streuwerten nach Sb, die Elemente Ba-Ni-V, in den sauren Vulka-

niten Ba-Cu, und in den östlichen, intermediären Vulkaniten, die Elemente Cu-V.

Die Sb-Häufigkeitsverteilung in den Magmatiten entspricht keiner Normalverteilung. Der Kurvenverlauf ist mehrgipflig, und zeigt damit die Merkmale auf, die für hydrothermale Vorkommen typisch sind.

In den Sb-Variationsdiagrammen mit den Elementdurchschnittswerten der verschiedenen Vorkommen zeigt Sb in den überwiegend sauren Komplexen einen positiven Korrelationstrend mit Si und Na sowie mit den Spurenelementen Y-Rb-Pb-Zn-Cr, undeutlicher mit Ni und Cu?, auf. Diese mit Sb positiv korrelierten Spurenelemente sind gleichzeitig jene, die in den südostkanischen westlichen Vorkommen, verglichen mit anderen Vorkommen der Erde, in erhöhten durchschnittlichen Konzentrationen vorliegen. Ein genetischer Zusammenhang zwischen den vorhandenen Sb-Anomalien und diesen durch hydrothermale Sekundäranreicherung häufig relativ erhöhten Elementkonzentrationen ist anzunehmen.

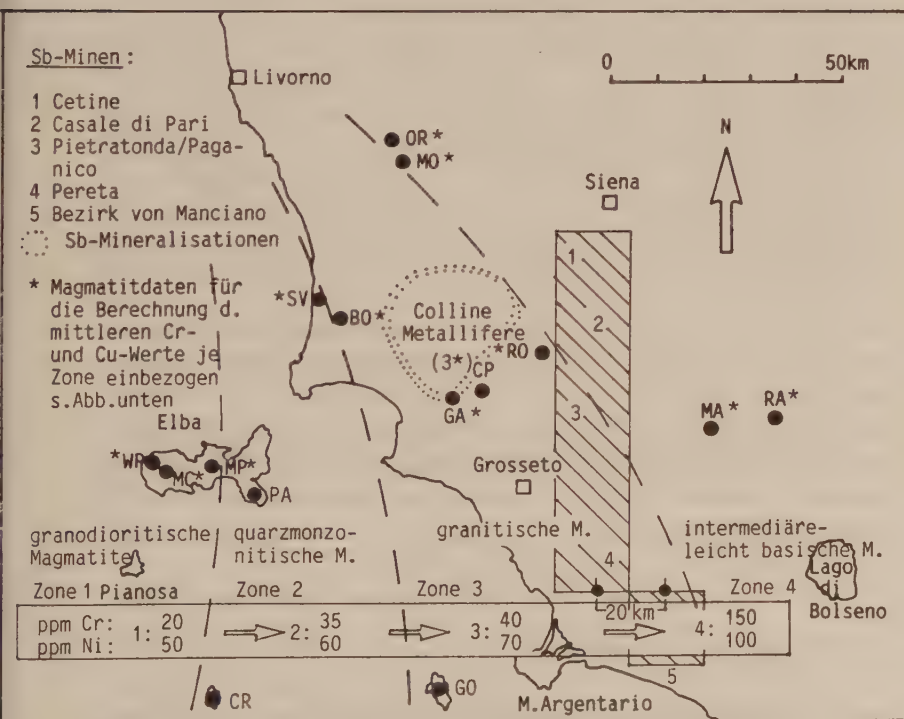


Abb. 57: Magmatitvorkommen, Zonierungen und Verteilung der Sb-Vorkommen im Raum der Südtoskana.

Die meisten Gesteine mit erhöhten Sb-Gehalten zeigen gegenüber der Normalfazies deutliche geochemische Stoffveränderungen auf. Diese äußern sich unterschiedlich in Höhe und Art der Elementkonzentrationen. Deutliche Korrelationsbeziehungen zwischen Sb und anderen Elementen sind aufgrund des inhomogenen Sb-Datenmaterials statistisch nur schwer zu ermitteln. Anhand von graphischen Darstellungen und Stoffverschiebungen in ausgewählten Proben ist aufzuzeigen, daß erhöhte Sb-Werte häufig mit deutlich angehobenen Si- und Na-Gehalten, weiter mit wesentlich höheren Pb-, Zn-, oder auch Cr- und Ni-Konzentrationen in Beziehung stehen. Makroskopisch ist in vielen Fällen auch Pyrit vorhanden. Die geochemischen Stoffveränderungen in Proben mit erhöhten Sb-Gehalten sind durch sekundäre Veränderungen im Rahmen epi- bis postmagmatischer Lösungen, die in Bereichen tektonischer Schwächezonen aufgestiegen sind, plausibel zu erklären.

Die Häufung von wirtschaftlichen Sb-Vorkommen in einem N-S-verlaufenden Streifen steht in keiner deutlichen direkten Beziehung zur geographischen Verteilung der südtoskanischen Magmatite (s. Abb. 57). Indirekt wird jedoch durch die Zunahme von u.a. femischen Elementen, wie z.B. Cr und Ni, eine Krustenveränderung im Rahmen der Aufschmelzungsherde, von der Insel Elba in Richtung Osten, angezeigt.

Für das Genesemodell der jungen Sb-Mineralisationen in der Südtoskana kann dem Auftreten von relativ überhöhten Ni-Gehalten in den westlichen überwiegend sauren Magmatiten möglicherweise eine bedeutende Rolle zugewiesen werden. So nehmen die mittleren Ni-Gehalte in den sauren Vulkaniten und Plutoniten von W nach O zu (vgl. Abb. 57 unten; S. 199); in Gesteinen mit erhöhten Sb-Konzentrationen treten häufig auch anormal höhere Ni-Gehalte auf; in den Plutoniten weist Ni nach Sb teilweise die zweithöchsten Streuwerte auf. Hohe Ni-Gehalte in der Größenordnung von 200 ppm, werden in dieser Arbeit erstmals in Gesteinen des nordtoskanischen Basements (Apuaner Abfolge), in Verbindung mit synsedimentären Hg-Vererzungen und Sb-Anomalien in altpaläozoischen Schiefer, nachgewiesen.

Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen werden die jungen plio-pleistozänen Magmatite der Südtoskana als Muttergesteine, bzw. als primäre Metall-Quelle der epigenetischen jungen Sb-Mineralisationen der Südtoskana ausgeschlossen. Die Art der Sb-Verteilung in diesen Gesteinen sowie die damit verbundenen Stoffverschiebungen sprechen vielmehr für sekundäre Sb-Zufuhr im Bereich tektonischer Schwächezonen durch epi- bis postmagmatische Lösungen.

9.2. Gesteine des Basements

Als weitere potentielle Sb-Muttergesteine wurden Gesteine der Bocchegiano-Formation und der Calamita-Einheit (beide dem südtoskanischen Basement angehörig) sowie die Serien der Apuaner Abfolge (nordtoskanisches Basement) geologisch und geochemisch untersucht. Das Altpaläo-

zoikum im Gebiet des Sarrabus-Gerrei / SO-Sardinien wurde aus Vergleichszwecken mit den toskanischen Basementgesteinen in die Untersuchungen miteinbezogen.

A) Zur Geologie/Stratigraphie

1. In dieser Arbeit wurde ein geochemisches Profil an der W-Flanke des M.Corchia, N' Levigliani, innerhalb altpaläozoischer Gesteine (Apuaner Abfolge) und bis zum Grenzbereich der überlagernden Grezzoni (Nor/Rät; metamorphe Äquivalentserien der Calcare cavernoso-Einheit) aufgenommen. Direkt im Liegenden dieser Grezzoni befindet sich eine Serie, die möglicherweise im oberen Abschnitt äquivalente Gesteine der Tocchi-Einheit (Karn) und darunter äquivalente Serien der Verrucano-Abfolge (jungpaläozoisch bis untertriassisch) repräsentiert. Aufgrund der metamorphen und tektonischen Überprägung des Kontaktes (Schichtlücke oder Deckengrenze?) zu den silurischen Gesteinen der Apuaner Abfolge ist die primäre Natur der Grenze nicht zu erkennen. Serien wie sie in der Boccheggiano-Formation der Südtoskana vorhanden sind, fehlen.

2. Von der Lithologie, der Stratigraphie und dem Erzinhalt der Apuaner Abfolge her, wird in dieser Arbeit erstmals eine direkte Parallelisierung des nordtoskanischen Basements mit den Abfolgen im SO Sardinien vorgenommen.

Hier wie dort treten im Silur zwei Schwarzschieferhorizonte mit eingelagerten Karbonatlinsen auf. In beiden Formationen sind deutliche Anzeichen saurer vulkanischer Aktivität vorhanden. Mit der Schwarzschieferbildung und Vorkommen von Vulkanismus sind in den Apuaner Alpen Hg-Vererzungen und Sb-Anomalien assoziiert, und in der Monte Narba-Formation Sb-W-Vererzungen. Die gröber klastischen Abfolgen der San Vito- und Brecca-Formation mit eingelagerten Porphyroiden im Caradoc/Ashgill auf Sardinien, sind mit den Gesteinen der Filladi inferiori (Apuaner Abfolge/Nordtoskana) gut zu vergleichen.

3. In der Südtoskana wurde die Boccheggiano-Formation anhand der Korrelation von neun Bohrkernen aus dem Gebietsdreieck von Niccioleta, Boccheggiano und Fenice Capanne vom Hangenden zum Liegenden wie folgt unterteilt:

- Obere Phyllit-Serie : Grün-Phyllit mit hämatitreichen Zwischenlagen; dunkel-gefärbte, graphitreiche Phyllite im Liegenden.
- Evaporit-Horizont I : Mächtigkeit zwischen 1 und 30 m.
- Untere Phyllit-Serie : Grau-grüne quarzreichere Phyllite, seltener graphitreiche, schwarze Phyllite
- Evaporit-Horizont II : Wechsellagerung von Phyllit/Evaporit und massiven Evaporiten im Liegenden; erbohrte Mächtigkeiten zwischen 100-220 m.

Die Evaporite bestehen überwiegend aus Anhydrit, untergeordnet Dolomit.

Über den gesamten Bohrkernbereich zeigen die Gesteine intensive tektonische und hydrothermale Überprägung. Zahlreiche Hornfelspartien, besonders in den Kontaktbereichen der Evaporithorizonte, sind vorhanden. Nur eine geringe Anzahl der Gesteine weisen keine Kontaminationen auf. Haarriß- bis mächtigere Kluftfüllungen mit Erzspreuen in überwiegend quarzitischer Gangart sind häufig. In erster Linie tritt Pyrit auf, daneben Spuren von Bleiglanz, Zinkblende und Kupferkies. In einem Fall konnte Antimonit als sekundäre Haarrißmineralisation innerhalb der Boccheggiano-Phyllite erzmikroskopisch nachgewiesen werden. Scheelit-Blaseste wurde innerhalb einer massiven Pyrit-Kluftvererzung gefunden.

4. Folgende Alterseinstufung der Basement-Gesteine wird vorgeschlagen:

Jungpaläozoisch: Boccheggiano-Formation

Obere Phyllit-Serie	Perm/Untertrias
Evaporit-Horizont I	
Untere Phyllit-Serie	Karbon
Evaporit-Horizont II	Devon

Altpaläozoisch : Calamita-Schiefer

Apuaner Abfolge

Buti-Gruppe (Schwarzschiefer-Formation mit Karbonatlinsen, porphyrischen Schiefern, Porphyroiden, basischen Metatuffen und -tuffiten; Sb-Anomalien, Hg-Vererzungen)	Silur
Filladi inferiori (überw. Metaarkosen, Porphyroidzwischenlagen, basische Metavulkanite)	Ordovizium

B) Zur Geochemie

1. Der Chemismus der kristallinen Gesteine von der Boccheggiano-, Calamita- und Apuaner Abfolge wurden miteinander verglichen und gegenübergestellt.

Der Chemismus der Grün-Phyllite aus der Boccheggiano-Formation weist gegenüber den Grau-Phylliten der Unteren Serie auf flachere Ablagerungsbedingungen hin. Die Unteren Phyllite sind quarzbetonter und haben geringere Gehalte an Fe und besonders an Mg und Ca. Der Chemismus beider Boccheggiano-Phyllitserien zeigt deutliche unterscheidende Merkmale zu den Calamita- und Apuaner Gesteinen auf.

Die Calamita-Schiefer sind den Apuaner Gesteinen ähnlicher als den Boccheggiano-Phylliten. Gegenüber den Apuaner Gesteinen haben die Calamita-Schiefer vergleichbare Gehalte an Mg, Ca, P, Sr, Zr und Pb.

Unterschiede zeigen sich besonders anhand der deutlich höheren Na- und Ni-Konzentrationen in den Gesteinen der Apuaner Abfolge. Die Gesteine der Calamita-Einheit, die im Profil dieser Arbeit untersucht wurden, sind zum überwiegenden Anteil Metapelite und deuten, im Vergleich zu der Apuaner Abfolge, mehr auf die oberen, tonreicheren Gesteine der Apuaner Abfolge hin.

2. Die Porphyroide aus der Filladi inferiori-Einheit der Apuaner Abfolge entsprechen vom Chemismus her ehemaligen Dazititen; die porphyrischen Schiefer der Buti-Gruppe im Hangenden, sind als ehemalige Derivate von Alkalirhyolithen und Rhyolithen aufzufassen. Eine Differenzierung des sauren altpaläozoischen Vulkanismus ist angedeutet. Die porphyrischen Schiefer der silurischen Buti-Gruppe sind vom Chemismus her mit den Porphyroiden der Ost- und Südalpen gut zu vergleichen. Die sauren Metavulkanite aller drei Gebiete werden altersmäßig in das obere Ordovizium und Silur gestellt. Die porphyrischen Schiefer der Apuaner Abfolge sind gegenüber den Porphyroiden des Alpenraumes etwas mehr K-betont, enthalten weniger Na und besitzen deutlich höhere Elementgehalte an Pb, Zn und Ni.
3. Die silurischen Schwarzschiefer der Apuaner Buti-Gruppe sind den Schwarzschiefern der silurischen Monte Narba-Formation geochemisch vergleichbar. Gegenüber den Apuaner Schwarzschiefern sind die sardischen Gesteine Karbonat-, Ba- und Sr-reicher und Fe-ärmer. Im Vergleich der Pb/Zn- und V/Cr-Verteilung sind die Apuaner Schwarzschiefer Pb- und Cr-, die sardischen Schwarzschiefer Zn- und V-betont. Aufgrund der hohen Ni-Gehalte rücken die Apuaner Schwarzschiefer in die Nähe der silurischen Graptolithenschiefer Thüringens.

C) Zur lagerstättenkundlichen Bedeutung

1. Die Sb-Anomalien und Hg-Vererzungen in Gesteinen der Apuaner Abfolge werden als syngedimentäre Anreicherungen interpretiert. Das Alter der Hg-Vererzungen innerhalb der Apuaner Buti-Einheit wird in das Silur, gleichalt den Sb-W-Vererzungen in der Monte Narba-Formation, gestellt.
2. Die Weißen Quarzite (Serizit-Quarzite) mit Hg-Vererzungen der Lagerstätte Ripa (Apuaner Alpen) werden mit anderen Vorkommen altpaläozoischer Serien Europas verglichen und in dieser Arbeit erstmals als nichtklastische Gesteine, sondern als die Derivate eines sauren Vulkanismus gedeutet. Es werden Vergleiche zu den rezenten Beispielen der Taupo-Vulcanic-Zone Neuseelands gezogen. Auf geochemische Ähnlichkeit und genetische Verwandtschaft von Porphyroiden und Weißen Quarziten wird hingewiesen.
3. Erstmals werden hiermit auch in der Nordtoskana altpaläozoische Vererzungen und Metallanreicherungen festgestellt, die von der Lithologie der Nebengesteine und dem Vererzungstyp her, zu den Vorkommen der Sb-W-Hg-Formation im Sinne von MAUCHER (1965) gehören.
4. Im Zusammenhang der Sb- und Hg-Vererzungen im Altpaläozoikum Europas wird auf die Sb-Vererzungen der Murchison Range (Kapvaal Kraton / Rep. Südafrika) hingewiesen. Anlaß für diesen Hinweis ist die Typolo-

gie der diese Vererzungen begleitenden Nebengesteine, wie z.B. Serizit-Quarzite, Chlorit-Schiefer etc., die in der Murchison Range als saure bzw. basische Metatuffe und -tuffite, gleich der Interpretation in dieser Arbeit, gedeutet werden.

Ein weiterer Anlaß ergibt sich aus den hohen Ni-Gehalten der Apuaner Gesteine und den erhöhten Sb-, Pb- und Zn-gehalten in Profilabschnitten, die durch das Auftreten von Porphyroiden und deren Derivaten gekennzeichnet sind. Die hohen und stark streuenden Ni-Konzentrationen in den Apuaner Gesteinen werden von einem basischen bis ultrabasischen Vulkanismus abgeleitet.

D) Sb-Verteilung

1. Innerhalb der Bohrkernabfolgen aus dem Gebiet der Südtoskana mit der Boccheggiano-Formation im Liegenden, der Calcare cavernoso-Einheit und den Hangenden Flyschabfolgen der Ligurischen Decke, treten Sb-Anomalien in der Größenordnung zwischen 1 und max. 3000 ppm auf. Der Großteil der 1632 untersuchten Proben besitzt Sb-Werte kleiner 1 ppm. Sb-Anomalien verteilen sich über alle lithologische Einheiten, schwerpunktmäßig allerdings auf die Gesteinsabfolgen des Basements und des Calcare cavernoso.

Die überwiegende Anzahl von Gesteinen mit Sb-Gehalten größer/gleich 1 ppm sind Bohrkernstücke, die Kluftbildungen aufweisen. Der Sb-Gehalt liegt in der Größenordnung zwischen 1 und 30 ppm. Die zweithöchste Anzahl von Sb-enthaltenden Gesteinen stammen aus dem Bereich der Hornfelshorizonte mit Sb-Gehalten in der Regel zwischen 1 und 20 ppm. Die höchsten Sb-Werte treten in den Gesteinen der Calcare cavernoso-Einheit auf. Der höchste Sb-Wert stammt aus einer Calcare cavernoso-Probe des Bohrkerns 5 / Niccioleta mit rund 3050 ppm Sb. Die Sb-Gehalte größer 100 ppm sind mit einer Ausnahme ausschließlich an den Calcare cavernoso, dem Haupterzträgergestein der südtoskanischen Sb-Vererzungen gebunden. Von den neun Bohrkernen aus dem Gebiet von Niccioleta-Boccheggiano-Fenice Capanne hat Bohrkern 5 / Niccioleta die höchste Probenanzahl mit erhöhten Sb-Konzentrationen. Dieser Kern ist von allen Bohrkernen am intensivsten von Hornfelsmineralisationen überprägt. Die Bohrkern aus dem Gebiet von Boccheggiano zeigen die geringste Anzahl von Sb-enthaltenden Gesteinen; hier liegen keine Sb-Anomalien von größer 50 ppm vor.

2. Die Sb-Häufigkeitsdiagramme der Bohrkernserien zeigen keine Normalverteilungen. Die Verteilungskurven sind mehrgipflig und zeigen gleich denjenigen der jungmagmatischen Gesteine, die Merkmale auf, die für hydrothermale Vorkommen typisch sind. Die Mehrzahl der Proben mit Sb-Anomalien besitzt Sb-Konzentrationen zwischen 1 und 30 ppm; höhere Werte kommen nur vereinzelt vor.

Eine Häufung von Gesteinen mit erhöhten Sb-Gehalten tritt in folgenden Zonen, horizontgebunden auf:

- Im Calcare cavernoso, besonders in den hangenden Partien
- Im Kontaktbereich von Boccheggiano-Formation zu Calcare cavernoso
- Im Kontaktbereich der Evaporithorizonte zu benachbarten Phylliten der Boccheggiano-Formation

In der Horizontgebundenheit der Sb-Anomalien äußern sich Parallelen zu dem Auftreten der Pyrit- und Mischsulfidvorkommen im Raum von Niccioleta, Boccheggiano und Fenice Capanne. Die Genese dieser Vorkommen wird derzeit kontrovers diskutiert. Die Münchner Schule von Prof. Klemm favorisiert das Modell der sekundären Bildung durch hydrothermale Konvektionssysteme, die italienische Schule die einer primär-synsedimentären Entstehung (in CORTECCI et al., 1983).

Nach den Untersuchungen dieser Arbeit besteht kein Zweifel am epigenetischen Charakter der geochemischen Sb-Anomalien sowohl in den Abfolgen des Ligurischen Flysches, der Calcare cavernoso-Einheit wie auch in der Boccheggiano-Formation. Innerhalb der Boccheggiano-Formation wurde Antimonit als Kluftmineral erzmikroskopisch nachgewiesen. Die Sb-Metallquelle wird in älteren Gesteinen vermutet.

Die Horizontgebundenheit der Sb-Anomalien an karbonat- und sulfatreiche Sedimente ist an die geochemisch günstigen Fällungsbedingungen geknüpft. Unter dem Aspekt der Horizontgebundenheit von Sb-Anomalien kann die Diskussion um die Genese der Pyritvorkommen um weitere Argumente bereichert werden.

3. Die geochemischen Stoffveränderungen von Hornfelsschiefern gegenüber weitgehend unbeeinflussten Grün-Phylliten wurden untersucht. In Gesteinen mit Hornfelsmineralisationen wurden vermehrt erhöhte Sb-Gehalte festgestellt. Folgende Stoffveränderungen treten auf:

Mit Anreicherung von Sb in den Hornfelsschiefern sind folgende Elemente relativ erhöht: Fe-Mg-Ca-P- und G.V. (= Glühverlust)
Co-Cu-Sr-Pb-Zn

In Kluftgesteinen mit Sb-Gehalten von 120 und 25 ppm sind relativ hohe Si-, Na- und P-Konzentrationen gemessen, die Spurenelemente von Cr, Ni, Co, Cu, Zn sind angereichert.

Die geochemischen Charakteristika der Hornfelsschiefer und Kluftgesteine aus dem Bereich der Boccheggiano-Formation zeigen deutliche Parallelen zu stofflichen Veränderungen auf, die in den jungmagmatischen Gesteinen bei erhöhten Sb-Gehalten vorkommen.

In Kluftmineralisationen enthaltenden Gesteinen sind hohe positive Korrelationskoeffizienten unter den Elementen Cu-Zn-Pb-Sb-Y berechnet.

Nach den Untersuchungen dieser Arbeit scheiden die jungpaläozoischen Gesteine der Boccheggiano-Formation als die primären Sb-Muttergesteine der epigenetischen jungen Vererzungen aus. Die nachgewiesenen geochemischen Sb-Anomalien sind sekundärer, epigenetischer Natur und weisen anhand des begleitenden Chemismus Parallelen zu entsprechenden Vorkommen innerhalb der jungen südtoskanischen Magmatite auf.

4. Die geochemischen Untersuchungen an den Calamita-Schiefern erwiesen sich als etwas problematisch durch die starke thermometamorphe, metasomatische und hydrothermale Überprägung dieser Gesteine durch den nahen Dachbereich des unterlagernden Porto Azzuro-Plutons. Eine relative Häufung von Sb-enthaltenden Gesteinen gegenüber den magmatischen Gesteinen von West- und Mittel-Elba ist augenfällig. Die rela-

tive Anzahl von Sb-enthaltenden Gesteinen ist auch mit Abstand höher als in den untersuchten Gesteinen der Boccheggiano-Formation. Relativ erhöhte Si- und Na-Gehalte in Gesteinen mit hohen Sb-Konzentrationen weisen u.a. auf sekundäre Stoffveränderungen hin. Die Elemente Fe und Sb weisen gegensätzliche Korrelationsbeziehungen zu den anderen Elementen auf. Aufgrund des vermutlich silurischen Alters der Calamita-Einheit und der relativ hohen Anzahl von Proben mit erhöhten Sb-Gehalten können diese Gesteine als mögliche Sb-Muttergesteine mit in Betracht gezogen werden. Weitere Untersuchungen zum hier aufgenommenen Profilabschnitt in der gesamten Calamita-Einheit wären von Interesse. Die Sb-Gehalte des untersuchten Profils liegen zwischen 2 und 42 ppm. Mit zunehmenden Sb-Werten nehmen hier auch die Elemente Ba - Sr - Si - und Na zu. Rund 60 % der untersuchten Gesteine besitzen Sb-Konzentrationen größer 1 ppm.

5. Im Profil der Apuaner Abfolge treten Sb-Konzentrationen zwischen 3 und 176 ppm auf. Die Gesteine mit erhöhten Sb-Konzentrationen sind an bestimmte Profilabschnitte gebunden. Der eine Abschnitt liegt innerhalb der Filladi inferiori-Einheit und ist im Hangenden und Liegenden durch die Einschaltung von Porphyroiden gekennzeichnet. Der zweite Abschnitt wird von Gesteinen der Buti-Gruppe mit Schwarzschiefern und porphyrischen Schiefern gekennzeichnet. Eine genetische Beziehung zwischen erhöhten Sb-Gehalten in den Gesteinen und dem Auftreten von sauren Metavulkaniten ist wahrscheinlich. Der zweithöchste Sb-Wert stammt aus einem Serizit-Chlorit-Schiefer, der das Haupterzträgergestein der Hg-Vererzung von Levigliani bildet. Die erhöhten Sb-Werte in diesem Gesteinstyp und in den Schwarzschiefern kommen damit in Gesteinsvarietäten vor, die in der Lagerstätte von Levigliani Zinnober-vererzt sind. In den Profilabschnitten mit Vorkommen von sauren Metavulkaniten sind neben Sb, auch die Elementgehalte von Pb und Zn erhöht. In diesen Abschnitten ändert sich auch das Ni/Cr-Verhältnis der Gesteine zu deutlich höheren Werten. Wichtig sind die allgemein hohen und stark streuenden Ni-Konzentrationen in den Gesteinen der Apuaner Abfolge. Die Werte liegen in der Größenordnung von 200 ppm.

Äquivalentgesteine der altpaläozoischen Apuaner Abfolge im Liegenden der jungpaläozoischen Boccheggiano-Formation sind nach diesen Untersuchungsergebnissen wahrscheinlich und bieten die Voraussetzungen um als potentielle Muttergesteine (als die Metallquelle) für die jungen epigenetischen Sb-Mineralisationen gelten zu können.

9.3. Zum Genesemodell der jungen epigenetischen Sb-Mineralisationen

Die Untersuchungen der Münchener Schule haben zu folgendem Genesemodell der jungen Sb- und auch Hg-Lagerstätten der Südtoskana geführt:

Die Sb- und Hg-Mineralisationen haben deutlich epigenetischen Charakter und sind im Gefolge des jungen plio-pleistozänen Magmatismus aus Gesteinen des südtoskanischen Basement durch Auslaugungsprozesse mobi-

lisiert worden. Hydrothermale Konvektionssysteme, initiiert durch Aufheizung im Bereich der Magmenkörper, haben die Metalle entlang von Störungsbahnen transportiert und in strukturellen Hochpositionen und entlang der Flanken in Gesteinen günstiger chemischer Fällungsbedingungen oberflächennah abgelagert und konzentriert (KLEMM & NEUMANN, 1984).

In dieser Arbeit wurden erstmals systematische Untersuchungen zum Sb-Inhalt und der Art der Sb-Verteilung sowohl in den jungen südtoskanischen Magmatiten wie auch in verschiedenen Gesteinsserien des Basements durchgeführt. Wie die Ergebnisse aufgezeigt haben, kann das Genesemodell von KLEMM & NEUMANN (1984) insofern bestätigt werden, als es keinerlei Anzeichen dafür gibt, daß die jungen Magmatite selber als primäre Sb-Muttergesteine in Frage kommen.

Die Sb-Verteilung im südtoskanischen festländischen Basement der jungpaläozoischen Boccheggiano-Formation zeigt deutlich den epigenetischen Charakter der vorhandenen Sb-Anomalien auf. Für primär erhöhte, schichtgebundene Sb-Gehalte gibt es auch hier keinerlei Hinweise.

Aufgrund der u.a. parallelen stratigraphischen Abfolge der Toskaniden I und II seit der Trias, den primären synsedimentären Sb-Anomalien und Hg-Vererzungen im nordtoskanischen Basement der Apuaner Abfolge (Toskaniden I), assoziiert mit hohen Ni-Konzentrationen, werden Gesteinsserien äquivalent den altpaläozoischen Vorkommen der Nordtoskana bzw. SO-Sardiniens (Monte Narba-Formation/Saribus-Gerrei) und möglicherweise auch der Calamita-Einheit Ostelbas (Südtoskana), als diejenigen Gesteinsabfolgen angenommen, die nach den geologischen und geochemischen Ergebnissen dieser Arbeit, die besten Voraussetzungen aufweisen, um als primäre Sb-Metallquelle bzw. als Sb-Muttergesteine für die epigenetischen jungen Sb-Vererzungen der Südtoskana gelten zu können.

Auf die Herkunft der Sb-Konzentrationen aus derartigen altpaläozoischen Gesteinsserien im Liegenden der Boccheggiano-Formation deutet daneben auch die geographische Verteilung der wirtschaftlichen Sb-Mineralisationen innerhalb der Südtoskana hin: Es besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Auftreten dieser Mineralisationen und der direkten bzw. dichten Nachbarschaft zu Oberflächenausbissen paläozoischer autochthoner Basement-Gesteine (KLEMM & NEUMANN, 1984), womit für künftige Sb-Prospektionsarbeiten in diesem Raum nicht allein die Hochlage eines Gebietes entscheidend ist, sondern in erster Linie auch das Vorhandensein oberflächennaher Basementgesteine.

10. DANKSAGUNG

Herrn Prof.Dr.D.D.Klemm und Herrn Prof.Dr.K.Weber-Diefenbach möchte ich an erster Stelle danken, daß mir im Rahmen meiner Tätigkeit im Sb-Bodenprospektions-Projekt (1979-1982; EG/Brüssel und LMU München) die Möglichkeit gegeben wurde, wesentliche Vorarbeiten zu den vorliegenden Untersuchungen durchzuführen.

Thema und Ziel der vorliegenden Arbeit gehen auf die Anregung meines sehr verehrten und geschätzten Lehrers Prof.Dr.D.D.Klemm zurück. Ich möchte ihm nicht nur für die intensive Einführung in das mir damals neue Arbeitsgebiet danken, sondern besonders auch für die anschließende Betreuung, Unterstützung, die vielseitigen Beiträge und anregenden Diskussionen, die in wesentlichen Punkten die Ergebnisse dieser Arbeit mitbestimmt haben.

Auch Herrn Prof.Dr.K.Weber-Diefenbach gilt nochmals mein Dank, besonders für die Hilfestellung und stets freundliche Beratung bei geochemischen Diskussionen und analytisch-methodischen Fragestellungen. Dank seiner RFA-Korrekturprogramme für das routinemäßige Analyseverfahren war es auch mit möglich in einem relativ kurzen Zeitraum die große Anzahl von geochemischen Analysen bewältigen zu können.

Danken möchte ich Herrn Dr.A.Leonardelli und Herrn Dr.B.Stea der Firma RIM.IN. (Follonica/Italien) für die uneingeschränkte, großzügige Unterstützung bei der Bohrkernprobennahme, für die Bereitstellung wichtiger Unterlagen, die Gespräche, Diskussionen und Führungen im Gelände.

Herrn D.J.Matthies gilt mein Dank für die Möglichkeit, innerhalb kurzer Zeit einen Teil des analytischen Datenmaterials mit Hilfe seiner privaten EDV-Anlage bearbeitet haben zu können.

Den Damen und Herren des Hauses, deren großzügige Hilfe ich mehrmals beansprucht habe, vielen Dank. Dies gilt auch in besonderem Maße den jungen Kollegen, die mit Mühe und viel Sorgfalt einen Großteil des Probenmaterials aufbereitet haben.

Meinen lieben Freunden und Kollegen im Hause und am Institut für Mineralogie und Petrographie möchte ich nicht nur für die fachlichen und anregenden Diskussionen danken, sondern auch besonders herzlich für ihre Freundschaft und moralische Unterstützung.

Abschließend möchte ich mit größter fachlicher und persönlicher Wertschätzung und Dankbarkeit an meinen langjährigen verehrten Lehrer Prof. Dr. Klaus Schmidt erinnern, der mich in die wichtigen Grundlagen der Geologie einführte. Seiner lauterer wissenschaftlichen Arbeit und Persönlichkeit verdanke ich einen Großteil meiner wissenschaftlichen Motivation sowie Freude und Spaß an der Geologie.

11. LITERATURVERZEICHNIS

- AHRENS, L.H., PINSON, W.H. & KEARNS, M.M. (1952): Association of rubidium and potassium and their abundance in common igneous rocks and meteorites.- *geochim.Cosmochim.Acta*, 2, 229-242, London.
- ALVAREZ, W. (1972): Rotation of the Corsica-sardinia Microplate.- *Nature Physical Science*, Vol. 235, Febr.7, 103-105.
- ALVAREZ, W., COCOZZA, T. & WEZEL, F.C. (1974): Fragmentation of the Alpine orogenic belt by microplate dispersal.- *Nature*, Vol. 248, March 22, 809-314.
- ANGERMEIER, H.O. (1964): Die Antimonit-Scheelit-Lagerstätten des Gerrei (Südostsardinien, Italien) und ihr geologischer Rahmen.- *Dissertation*, LMU München.
- ANNOVI, A., FONTANA, D., GELMINI, R. GORGONI, C. & SIGHINOLFI, G. (1980): Geochemistry of carbonate rocks and ferruginous horizons in the Verrucano in southern Tuscany-Paleoenvironmental and paleogeographic implications.- *Paleogeography, Paleoclimatology, Palaeoecology*, 30, 1-16, Elsevier, Amsterdam.
- ARISI ROTA, F. & VIGHI, L. (1971): Le mineralizzazioni a pirite ed a solfuri misti della Toscana Meridionale.- In: *La Toscana Meridionale*, 370-422, Milano.
- ARISI ROTA, F. & VIGHI, L. (1974): Segnalazione del ritrovamento di tipo con due sondaggi perforati a Castel di Pietra, in provincia di Grosseto.- *Mem. del Soc.geol.It.*, 13/2, 469-473.
- ARRIBAS, A. (1979): Mineral paragenesis in the varisvan metallogeny of Spain.- *Stvd.Geol.*, XIV, 223-226.
- ARRIBAS, A. & GUMIEL, P. (1984): First Occurrence of a Strata-Bound Sb-W-Hg Deposit in the Spanish Hercynian Massif.- In: *Syngensis and Epigenesis in the Formation of Mineral Deposits* (eds.A. Wauchkuhn et al.; 653 S.), Springer, Berlin.
- AZZARO, E., COCOZZA, T., DI SABATINO, B., GASPERI, G., GELMINI, R. & LAZZAROTTO, A. (1976): Geology and petrography of the Verrucano and Paleozoic formations of Southern Tuscany and Northern Latium.- In: H.Falke (ed.)-*The Continental Permian in Central, West and South Europe*, 185-195; Dordrecht, Holland.
- BAGNOLI, G., GIANELLI, G., PUXEDDU, M., SQUARCI, P. & TONGIORGIO, M. (1978): The Tuscan Paleozoic: a critical review.- In: M.Tongiorgio (ed.)-*Report on the Tuscan paleozoic Basement*, C.N.R., 9-26; Pisa.
- BAGNOLI, G. & TONGIORGIO, M. (1980): New Silurian fossiliferous (Mt. Corchia) and Devonian (Monticiano) layers in the Tuscan Paleozoic.- *Mem.Soc.geol.It.*, 20, 1979, 301-313; Roma.

- BAGNOLI, G., GIANELLI, G., PUXEDDU, M. RAU, A., SQUARCI, P. & TONGIORGIO, M. (1980): A tentative stratigraphic reconstruction of the Tuscan Paleozoic Basement.- *Mem.Soc.It.*, 20, 99-116, 1979; Roma.
- BARBERI, F., INNOCENTI, F. & RICCI, C.A. (1967): Il complesso scistoso di Capo Calamita (isola d'Elba).- *Mem.Soc.Tosc.Sci.Nat.*, S.A., 74/2, 579-617; Pisa.
- BARBERI, F. & INNOCENTI, F. (1967): Le rocce selagitiche di Orciatice e Montecatini in Val di Cecina.- *Atti Soc.Tosc.Sc.Nat.*, Serie A, 74, 138-186.
- BARBERI, F., INNOCENTI, F. & RICCI, C.A. (1971): Il magmatismo.- In: *La Toscana Meridionale, Rend.Soc.It.Miner.Petrol.*, 27, fasc.speciale, 370-422, Milano.
- BARCA, S. & DI GREGORIO, F. (1979): La successione ordoviciano-siluriana inferiore nel sarraus (Sardegna sud-occidentale).- *Mem.Soc.Geol.It.*, 20, 189-202; Roma.
- BATINI, F., BURGASSI, P.D., CAMELI, G.M., NICOLICH, R. & SQUARCI, P. (1978): Contribution to the Study of the deep lithospheric Profiles: "deep" reflecting Horizons in Larderello-Travale Geothermal Field.- *Mem.Soc.Geol.It.*, 19, 477-484, Rome.
- BECHSTÄDT, T., BONI, M. & SCHLEDDING, T. (1984): Slope-sediments in the Cambrian Gonnese Formation of the Sulcis area, SW-Sardinia.- *N. Jb.geol.Paläont.Mh.*, H.3, 129-138; Stuttgart.
- BEHR, H.J. (1978): Subfluenz-Prozesse im Grundgebirgs-Stockwerk Mitteleuropas.- *Z.dt.geol.Ges.*, 129, 283-318, Hannover.
- BEHR, H.J. & WEBER, K. (1980): The structural and metamorphic Development of the Variscides with special regard to the Rhenohercynian and Saxothuringian Zones.- In: *DFG-Final Report, Mobile Earth, 196-203*; ed.: H.Closs et al., H.Boldt Verlag, Boppard.
- BERGMANN, H. (1969): Geologische und lagerstättenkundliche Untersuchungen in den südwestlichen Apuaner Alpen (Toskana/Italien).- *Dissertation, LMU München*.
- BGR; Bundesanstalt f.Geow.u.Rohstoffe, Hannover (1980): Rohstoffwirtschaft. Länderbericht 25, Jugoslawien, 186 s.; Schweizerbart, Stuttgart.
- BIRD, P. (1978): Initiation of Intracontinental Subduction in the Himalaya.- *Journ.of Geophys.Res.*, 83, N.B 10, 4975-4987.
- BISTE, M. (1979): Die Anwendung geochemischer Indikatoren auf die Zinn-Höflichkeit herzynischer Granite in Süd-Sardinien.- *Berliner Geow.Abh.*, Reihe A, 18; Berlin.
- BODECHTEL, J. (1960): Zur Geologie von Ost-Elba. *Dissertationsschrift*.- *LMU München*, 86 S.
- BODECHTEL, J. (1963): Stratigraphie und Tektonik der Schuppenzone Elbas.- *Geol. Rundschau*, 52, S.25-41.

- BODECHTEL, J. (1963): Die Hämatit-Magnetitparagenese in den Eisenerzen der Toskana und der Insel Elba und ihre genetische Deutung.- Fortschr. Miner., 41, 168-169.
- BODECHTEL, J. (1965): Zur Genese der Eisenerze der Toskana und der Insel Elba.- N.Jb.Miner.Abh., 103, 147-162, Stuttgart.
- BODECHTEL, J. (1968): Die Paragenesen der Skarnlagerstätten in den Monti di Campiglia/Toskana.- Freib.Forschungshefte, C, 231, 7-20.
- BODECHTEL, J. (1969): Photogeologische Untersuchungen über die Bruchtektonik im Toskanisch-Umbrischen Apennin.- Geol.Rundschau, 59, 265-278.
- BODECHTEL, J. (1969): Photogeologisch-tektonische Untersuchungen in der südlichen Toscana und in Umbrien.- Abh.Bayer.Akad.Eiss., math.-naturw.Kl., N.F. 136, 36 S.
- BODECHTEL, J. & SMOLKA, A. (1978): Tectonic pattern of the Northern Apennines.- In: Alps, Apennines, Hellenides, 293-311, Stuttgart: Schweizerbart.
- BÖGEL, H., MORTEANI, G. SASSI, F.P., SATIR, M. & SCHMIDT, K. (1979): The Hercynian and pre-Hercynian Development of the Eastern Alps. Report on a Meeting.- N.Jb.Geol.Paläont.Abh., 159/1, 87-112, Stuttgart.
- BONATTI, S. (1938): Studio petrografico delle Alpi Apuane.- Mem.Descr. Carta geol. d'Ital., 26, 116 S.
- BORSI, G., FERRARA, G. & TONGIORGIO, E. (1967): Determinazione con il metodo del K/Ar delle età delle rocce magmatiche della Toscana.- Boll. Soc.geol.It., 86, 403-410.
- BORSI, S., del Moro, A., SASSI, F.P. & ZIRPOLI, G. (1980): New petrographic and radiometric data on the Oetzal and Stubai orthogneisses (Eastern Alps).- N.Jb.Miner.Mh., 2, 75-87, Stuttgart.
- BORTOLOTTI, V. & PASSERINI, P. (1970): Magmatic Activity.- Sediment. geol., 4, 599-624.
- BOUSEILY, EL, A.M. & SOKKARY, A.A. (1975): The relation between Rb, Ba and Sr in granitic rocks.- Chem.Geol., 16, 207-219.
- BRACK, W. (1977): Geochronologische Untersuchungen an Gesteinen des Altkristallins in der Schobergruppe.- Dissertation, LMU München.
- BRGM; Bureau de recherches géologique et minières, ed. (1979): Carte Minière de la France.- In: Les ressources minières françaises, Annale des mines, 186e, 7-8, 26 e CGI; Paris.
- BRIGO, L. & OMENETTO, P. (1979): Metallogenese der Italienischen Ostalpen.- Verh.Geol.B.-A., 3, 249-266, Wien.
- BROWN, P.E. (1967): Major element composition of the Loch Coire Migmatite Complex, Sutherland, Scotland.- Contr.Mineral.Petrol., 14, 1-26; Berlin.

- BROWNE, P.R.L. (1983): Broadlands (Ohaaki) Geothermal System.- In: Epithermal Environments in New Zealand-Field Conference; E1-E13; N.Z. Mineral Exploration Association.
- BURGASSI, P.D., CONSTANTINI, A., DELL'AGNELLO, L., LAZZAROTTO, A. & SANDRELLI, F. (1979): Esame dei rapporti fra le formazioni metamorfiche del basamento nella Toscana a sud dell'Arno.- Mem.Soc.Geol.It., 20, 123-133; Roma.
- BURRETT, C.F. (1972): Plate tectonics and the Hercynian orogeny.- Nature, 239, (5368), 155-157, London.
- CAMBEL, B. (1978): Geochemische Untersuchungen von erzführenden Schichtserien mit Anreicherungen von Pyrit- und Antimonerzen im Gebiet der Kleinen Karpaten, Tschechoslowakei.- Schriftenr.d.GDMB, 33, 149-157; Clausthal-Zellerfeld.
- CARMICHAEL, I., TURNER, F. & VERHOOGEN, J. (1974): Igneous Petrology.- Mc Graw Hill (ed.), 739 S; New York.
- CARMIGNANI, L., DESSAU, G. & DUCHI, G. (1972): I giacimenti minerari delle Alpi Apuane e loro correlazioni con l'evoluzione del Gruppo Montuoso.- Mem.Soc.Geol.It., 11, 417-431; Pisa.
- CARMIGNANI, I., DESSAU, G. & DUCHI, G. (1975): Una mineralizzazione sin-tettonica: il giacimento di Valdicastello (Alpi Apuane) - Rapporti tra tettonica e minerogenesi in Toscana.- Boll.Soc.Geol.It., 94, 725-758; Roma.
- CARMIGNANI, I. & GIGLIA, G. (1975): Le fasi tettoniche terziarie dell'autoctono delle Alpi Apuane: studio delle strutture minori della zona centro-meridionale.- Boll.Soc.Geol.It., 94, 1957-1081, Roma.
- CARMIGNANI, I., COCOZZA, T., MINZONI, N. & PERTUSATI, P.C. (1978): The Hercynian Orogenic revolution in Sardinia.- Z.d.Geo.Ges., 129, 485-493; Hannover.
- CARMIGNANI, L., COCOZZA, T., MINZONI, N. & PERTUSATI, P.C. (1978): Falde di ricoprimento ecriniche nella Sardegna a nord-est del Campidano (1).- Mem.Soc.Geol.It., 19, 501-510, Roma.
- CARMIGNANI, L., CORTECCI, G., DESSAU, G., DUCHI, G., OGGIANO, G., PERTUSATI, P. & SAITTA, M. (1978): The Antimony and Tungsten Deposit of Villasalto in South-Eastern Sardinia and its Relationship to Hercynian Tectonics.-Verh.Geol.B.-A., 3, 273-278; Wien.
- (1978): The Antimony and Tungsten Deposit of Villasalto in South-Eastern Sardinia and its relationship with Hercynian Tectonics.- Schweiz.mineral.petrogr.Mitt., 58, 163-188.
- CARMIGNANI, L., DESSAU, G. & DUCHI, G. (1978): Structural control of Mineralisation in the Apuan Alps (Tuscan/Italy).- Verh.Geol.B.-A., 3, 279-283; Wien.

- CARMIGNANI, L., GIGLIA, G. & KLIGFIELD, R. (1978): Structural evolution of the Apuan Alps: An example of continental margin deformation in the Northern Apennines, Italy.- *Journal of Geology*, 86, 487-504; Chicago.
- CARMIGNANI, L., COCOZZA, T., MINZONI, N. & PERTUSATI, P.C. (1980): Sardegna.- In: *Introduction à la Géologie générale d'Italie et guide à l'excursion 122a*, 49-51; Soc.It.di Min.et Petr.; Milano.
- CARTA MINEIRA DE PORTUGAL (1960): *Geol.Karte von Portugal*, 1:50000; Direcção de Minas e Serviços geológicos de Portugal.
- CATALDI, R., LAZZAROTTO, A., MUFFLER, P., SQUARCI, O. & STEFANI, G. (1978): Assessment of geothermal potential of central and southern Tuscany.- *Geothermics*, special issue, 7, 91-131.
- CHANNELL, J.E.T., DARGENIO, B. & HORVATH, F. (1979): Adria, the African Promotery, in *Mesozoic Mediterranean Paleogeography*.- *Earth Sci.Rev.*, 15, 213-292.
- COCOZZA, T., LAZZAROTTO, A. & VAI, G.B. (1974): Flysch e molassa ecri-nici del torrente Farma (Toscana).- *Boll.Soc.Geol.It.*, 93, 115-128, Roma.
- COCOZZA, T., GASPERI, G., GELMINI, R. & LAZZAROTTO, A. (1974): Segna-lazione di nuovi affioramenti Paleozoici (Permo-carbonifero?) a Boc-cheggiano e tra Capalbino e i Monti Romani (Toscana Meridionale -Lazio Settentrionale).- *Bull.Soc.Geol.It.*, 93, 47-60.
- COCOZZA, T., LAZZAROTTO, A. & PASINI, M. (1975): Segnalazione di una fauna triassica nel conglomerato di Monte Quoiio (Verrucano del torren-te Farma-Toscana Meridionale).- *Riv.Ital.Paleont.*, 81, 425-436, Milano.
- COCOZZA, T. & LEONE, F. (1977): Sintesi della successione stratigrafi-ca paleozoica della Sardegna sud-occidentale.- *Escursione in Sardegna: risultati e commenti* (ac.di B.Vai); GLP, 2, Suppl., 15-23.
- COCOZZA, T. & VAI, G.B. (1978): Paleozoic of Tuscany within the paleo-graphic evolution of Europe.- In: *Report of the Tuscan paleozoic base-ment*, 51-57; ed.: Tongiorgio, M., CNR, Pisa.
- COCOZZA, T. & VAI, G.B. (1978): Paleozoic of Tuscany within the Paleo-graphic evolution of Europe.- In: *Report on the Tuscan Paleozoic Base-ment*. C.N.R. Internal Report, 51-58, Pisa.
- COCOZZA, T. (1979): The Cambrian of Sardinia.- *Mem.Soc.Geol.It.*, 20, 163-187; Roma.
- CONDIE, K.H. & HUNTER, D.R. (1976): Trace element geochemistry of Ar-chean granitic rocks from the Barberton region, South Africa.- *Earth Planet.Sci.Lett.*, 29, 389-400.
- CORTECCI, G., KLEMM, D.D., LATTANZI, P., TANELLI, G. & WAGNER, J. (1983): A Sulfur Study on Pyrite Deposits of Southern Tuscany, Ita-ly.- *Mineral.deposita*, 18, 285-297; Stuttgart.

- CRANNEY, P.J. & HILL, A.D. (1983): Environments of Epithermal Mineralisation in New Zealand.- In: Epithermal Environments in New Zealand - Field Conference; M1-M2; N.Z. Mineral Exploration Association.
- DAHMEN, P. (1985): Scheelitvorkommen in der Zentraliberischen Zone in Spanien und Portugal.- Dissertation in Vorb., LMU München.
- DALLEGNO, A., GIANELLI, G. LATTANZI, P. & TANELLI, G. (1979): Pyrite deposits of the Gavorrano Area, grosseto.- Atti Soc.Tosc.Nat.Mem., S.A 86, 127-165; Pisa.
- DEGENHARDT, H. (1957): Untersuchungen zur geochemischen Verteilung des Zirkoniums in der Lithosphäre.- Geochem.Cosmochim.Acta, 11, 279-309; London.
- DEHM, R.M., KLEMM, D.D., MÜLLER, C., WEBER-DIEFENBACH, K. (1983): Exploration for Antimony Deposits in Southern Tuscany, Italy.- Mineral. Deposita 18, 423-434; Stuttgart.
- DEHM, R.M. (1983): Sb-Bodenprobenprospektion in der südlichen Toskana, Italien, und lagerstättenkundliche Implikationen.- Dissertation, LMU München.
- DEL MORO, A., PUXEDDU, M., RADICATI DI BROZOLO, F. & VILLA, I.M. (1982): Rb-Sr and K-Ar Ages on Minerals at Temperatures of 300°-400° C from Deep Wells in the Larderello Geothermal Field (Italy).- Contrib.Miner.Petrol., 81, 340-349.
- DEPUY, C. & ALLEGRE, C.J. (1972): Fractionnement K/Rb dans les suites ignimbrites de Toscane. Un exemple de rejuvenation crustale.- Geoch. Cosmochim.Acta, 36, 437-458; London.
- DERKMANN, K.J. (1976): Geochemisch-lagerstättenkundliche Untersuchungen an Kiesvorkommen in den Metabasiten der oberen Tauern-Schieferhülle.- Dissertation, 189, LMU München.
- DESCHAMPS, Y. (1980): Contribution à l'étude des gisements à Pyrite-hématite de Rio Marina (Ile d'Elbe Italie). Approche de pétrographique, géochimique et structurale.- Thèse doctorat, l'Université Claude Bernard, Lyon 1.
- DESSAU, G. (1951): Geologia e depositi di antimonio e di altri metalli del gruppo dei Monti Romani (Comune di Manciano, Maremma Toscana).- Boll.Soc.Geol.It., 70, 64 S.
- DESSAU, G. (1952): Antimony deposits of Tuscany.- Econ.geol., 47, 397-413, New Haven.
- DESSAU, G. (1968): Il berillo e l'arsenico nei travertini dell'Italia centrale.- Atti Soc.Tosc.Sci.Nat., Ser.A, 75, 690-711.
- DESSAU, G. & DE STEFANIS, A. (1969): Studio geologico-minerario della zona mercurifera di Cerreto Piano (Scansano, Provincia di Grosseto).- Mem.Soc.Geol.It., 8, 289-323, Roma.

- DESSAU, G., DUCHI, G. & STEA, B. (1972): Geologia e depositi minerali della zona Monti Romani-Monteti (Comuni di Manciano e Capalbio (Grosseto) ed Ischia di Castro (Viterbo)).- Mem.Soc.It., 11, 217-260, Roma.
- DESSAU, G. & STEA, B. (1972): Depositi minerali e geologia della zona di Manciano (Grosseto).- Rend.Soc.Ital.Mineral.Petrol., 28, 359-365.
- DESSAU, G. (1974): Die Lagerstätten Toskanas im Lichte der geologischen im Lichte der geologischen Entwicklung des Landes.- Archiv f. Lagerstättenforschung in den Ostalpen. Sonderbd. 2, Festschrift O.M.Friedrich, 51-77, Leoben.
- DESSAU, G. (1977): Die Quecksilber- und Antimonlagerstätten der Toskana.- Freiburger Forschungshefte, Reihe C, 328, 41-71.
- DIETERLE, A.M. (1977): Geologisch-lagerstättenkundliche Untersuchung in der Toskana und in Latium (Italien).- Unveröffentl.Dipl.Arb., LMU München.
- EHMANN, W.D. & LOVERING, J.F. (1967): The abundance of mercury in meteorites and rocks by neutron activation analysis.- Geochim.Cosmochim. Acta, G.B., 31, 357-376; London.
- EIDAM, J. & SEIM, R. (1971): Zur Geochemie und Genese des Ramberger Granitmassivs (Harz).- Chem.d.Erde, 29, 278-341, Jena.
- ELTER, P. (1980): Apennin Septentrional.- In: Introduction à la géologie générale d'Italie et guide à l'excursion 122 a, 26^e Congrès Géologie international; Paris.
- EL WAKEEL, S.K. & RILEY, I.P. (1961): Chemical and mineralogical studies of deep-sea sediments.- Geochem.Cosmochim.Acta, 25., London.
- EMMERMANN, R. (1967): Die Differentiation des Albtalgranits (Südschwarzwald), dargestellt an den Leitelementen Zr, Ti, Fe, Ca, Sr, Ba, K, Rb und Si.- Dissertation, 117 S., Universität Karlsruhe.
- ENGELBRECHT, H. (1984): Bericht über die Kartierung und tektonische sedimentpetrographische Untersuchung eines Gebietes südlich von Monticiano (Toskana).- Unpubl. Dipl.Arb., 108 S., LMU München.
- ETTL, H.M. (1983): Geologische Kartierung eines Gebietes in den Monti Romani, Süd-Toskana und geochemische Untersuchungen des Präverrucano in diesem Gebiet.- Unpubl.Dipl.Arb., 123 S., LMU München.
- EVERNDEN, J.F. & CURTIS, G.H. (1965): The potassium-argon dating of late Cenozoic rocks in East Africa and Italy.- Current Anthropol., 6, 343-385.
- FAZZINI, P., GASPERI, G. & GELMINI, R. (1974): Ricerche sul Verrucano. 2. Le successioni basali dei Tachi tra Escalaplano e Jerzu (Sardegna sud-orientale).- Boll.Soc.geol.It., 93, 221-243; Roma.

- FELLERER, R. (1968): Geologische und lagerstättenkundliche Untersuchungen zwischen Passo Cereda und Forcella Aurine (südliche Pala-Gruppe/Norditalien).- Dissertation, LMU München.
- FERAUD, J., FORNANI, M., GEFFROY, J. & LENCK, P.-P. (1977): Minéralisations arsénifères et ophiolites: le filon à réalgar et stibine de Ma-tra et sa place dans le district à Sb-As-Hg de la Corse alpine.- Bull. BRGM (2), II, 2, 91-112.
- FERRARA, G.C. et al. (1965): La composizione isotopica del vapore di alcuni soffioni di Larderello e dell' acqua di alcune sorgenti e mofete della Toscana.- Atti Soc.Tosc.Sc.Nat., Mem., S.A, 72, 570-588; Pisa.
- FERRARI, A. & VAI, G.B. (1977): Middle Carboniferous corals and conodonts from the Herzynian Farma "massif" (Tuscany, Italy).- Giornale di geologia, 42, 133-164.
- FRANCESCHELLI, M. (1978): The phyllites of the Boccheggiano formation (Southern Tuscany). Petrographic outlines.- In: Report on the Tuscan paleozoic basement, 67-70; ed.: Tongiorgio, M., CNR, Pisa.
- GASPERI, G. & GELMINI, R. (1975): Ricerche sul Verrucano - 3. Le successioni preverrucane e verrucane tra Monte Bellino e Capalbio (Toscana meridionale - Lazio settentrionale).- Riv.Ital.Paleont., 81, 4, 385-424; Milano.
- GIANELLI, G., PUXEDDU, M. & SQUARCI, P. (1978): Structural Setting of the Larderello-Travale Geothermal Region.- Mem.Soc.Geol.It., 19, 469-476, Rome.
- GIANELLI, G. & PUXEDDU, M. (1978): Some observations on the age and genesis of the sulphide deposits within the "Boccheggiano Group" (southern Tuscany).- Mem.Soc.Geol.It., 19, 705-711, Roma.
- GIANELLI, G. & PUXEDDU, M. (1979): An attempt at classifying the Tuscan Paleozoic: Geochemical data.- Mem.Soc.Geol.It., 20, 435-446, Roma.
- GIESE, P., GÖRLER, K., JACOBSHAGEN, V. & REUTTER, K.-J. (1980): Geodynamic Evolution of the Apennines and Hellenides.- In: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG; ed.), Mobile Earth, Research Report, Final Report, 71-87; Bonn.
- GIGLIA, G. (1967): Geologia dell' Alta Versilia Settentrionale (Tav.M. Altissimo).- Mem.Soc.Geol.It., 6, 67-95; Pisa.
- GIZYCKI, v., P. (1977): Petrographisch-geochemische Untersuchungen an periadriatischen Plutoniten und ihren Rahmengesteinen am SW-Rand des Tauernfensters (Südtirol).- Dissertation, 154 S., LMU München.
- GLIKSON, A.Y. (1979): Early precambrian tonalite-trondhemite sialic nuclei.- Earth Sci.Rev., 15, 73.

- GREILING, R. (1977): Die Lagerstättenprovinz Sarrabus-Gerrei (SE-Sardinien/Italien) und ihr geologischer Rahmen.- Dissertation, Universität Berlin.
- GROHMANN, N. (1981): Die 2-scale Zellularkonvektion. Untersuchung über die Zusammenhänge zwischen Orogenese, Kontinentaldrift und Magmatismus.- Dissertation, 379 S., LMU München.
- GRONEMEYER, V. (1985): 1. Geologische Kartierung eines 14 km² großen Gebietes, Monti Romani, südliche Zone. 2. Auswertung und Interpretation der chemischen Analysen von ca. 150 Gesteins- und Bodenproben. 3. Die Sb-Vererzung Montauto.- Unpubl. Dipl.Arb., LMU München.
- HADITSCH, J.G. & MOSTLER, H. (1983): The succession of ore mineralization of the Lower Austroalpine Innsbruck Quarzphyllite.- In: Mineral deposits of the Alps and of the Alpine Epoch in Europe (ed.: H.-J. Schneider); Springer, Berlin.
- HAHN-WEINHEIMER, P. & JOHANNING, H. (1963): Geochemische Untersuchungen an magmatisch differenzierten Gesteinskörpern des Südschwarzwaldes, Teil I.- Beitr.Min.Petr., 9, 175-197, Berlin.
- HAWKESWORTH, C.J. & VOLLMER, R. (1979): Crustal contamination versus enriched Mantle: ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr Evidence from the Italian Volcanics.- Contr.Mineral.Petrol.69, 151-165.
- HECHT, J. (1970): Zur Geologie von Südost-Lesbos (Griechenland).- Dissertation, LMU München.
- HEINISCH, H. (1980): Der ordovizische 'Porphyroid'-Vulkanismus der Ost- und Südalpen - Stratigraphie, Petrographie, Geochemie.- Dissertation, 253 S., LMU München.
- HEINISCH, H. & SCHMIDT, K. (1982): Zur Genese der Augengneise im Altkristallin der Ostalpen.- N.Jb.Geol.Paläont.Mh., 4, 211-239, Stuttgart.
- HELMCKE, D. (1973): Schichtgebundene NE-Metall- und F-Ba-Lagerstätten im Serrabus-Gerrei Gebiet, SE-Sardinien.- II.Bericht, N.Jb.Geol.Paläont.Mh., 529-544; Stuttgart.
- HELMCKE, D. & KOCH, G. (1974): Schichtgebundene NE-Metall und F-Ba-Lagerstätten des Sarrabus-Gerrei-Gebiet, SE-Sardinien.- III.Bericht: Zur Altersstellung der Porphyroide in der Lagerstättenprovinz Sarrabus-Gerrei.- Z.Dt.Geol.Ges., 125, 91-98; Hannover.
- HENLEY, R.W. & HEDENQUIST, J.W. (1983): Introduction to the Geochemistry of Active and Fossil Geothermal systems.- In: Epithermal Environments in New Zealand - Field Conference; A1-A40; N.Z. Mineral Exploration Association.
- HERMANN, F. (1947): Die Antimonerzvorkommen Mittel- und Südosteuropas, ihre lagerstättenkundliche Stellung und wirtschaftliche Bedeutung.- Verh.Geol.Bundesanstalt, 4-6, 57-83, Wien.

- HERMANN, R. (1979): Untersuchungen zur Bestimmung von Pb, Cu, Zn, As, Se und Sb in Böden und deren Ausgangsgesteinen mit ausgewählten Beispielen aus der nördlichen Eifel.- Dissertation, Technische Hochschule Aachen.
- HÖLL, R. (1966): Genese und Altersstellung von Vorkommen der Sb-W-Hg-Formation in der Türkei und auf Chios/Griechenland.- Bayer.Akad.Wiss., Math.-naturw.Kl., Abh.,N.F.127, 118 S., München.
- HÖLL, R. (1975): Die Scheelitlagerstätte Felbertal und der Vergleich mit anderen Scheelitvorkommen in den Ostalpen. Habilitationsschrift.- Bayer.Akad.Wiss., Math.-naturw.Kl.Abh.,N.F. 157 A, 114 p., München.
- HÖLL, R. & MAUCHER, A. (1976): The strata-bound ore deposits in the Eastern Alps.- Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits, Vol.V, 1-36, Amsterdam: Elsevier.
- HÖLL, R., LOESCHKE, J., MAUCHER, A. & SCHMIDT, K. (1978): Early Palaeozoic Geodynamics in the Eastern and Southern Alps.- Alps, Apennines Hellenides, Scientific Rep.No.38, 124-127, Stuttgart.
- HÖLL, R. (1979): Time- and Stratabound Early Paleozoic Scheelite, Stibnite and Cinnabar Deposits in the Eastern Alps.- Verh.Geo.B.-A., H.3, 369-387, Wien.
- HÖLL, R., MAUCHER, A., STÄRK, H. & BORN, H.-J. (1979): Neutronenaktivierungsanalytische Bestimmungen von Gold, Silber, Wolfram und Antimon in der Scheelitlagerstätte Felbertal (Österreich) und die geologisch-lagerstättenkundliche Interpretation.- Berg- u.Hüttenmannische Monatshefte, 124, H.2, 54-63; Springer.
- HOLM, P.M., LOU, S. & NIELSEN, A. (1982): The Geochemistry and Petrogenesis of the Lavas of the Vulsinian District, Roman Province, Central Italy.- Contrib.Mineral.Petrol., 80, 367-378.
- HORN, H.A. (1982): Geologische Neuaufnahme des südlichen Mittel- und Westelba und geochemische Untersuchungen am Mte. Capanne-Granit und Mittelbaporphyre.- Unpubl. Dipl.Arb., 138 S., LMU München.
- HUTTENLOCHER, H. & RAMDOHR, P. (1965): Mineral- und Erzlagerstättenkunde II.- Sammlung Göschen, 131 S., Berlin.
- ILAVSKY, J. et al. (1979): Metallogenese de l'Europe alpine centrale et du sud-est.- ed.: M.Kuthan; Geologický ústav Dionýza Stúra; Bratislava.
- IRVINE, T.N. & BARAGAR, W.R.A. (1971): A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks.- Can.J.Earth Sci., 8, 523-540.
- JANDA, I. & SCHROLL, E. (1960): Geochemische Untersuchung an Graphitgesteinen.- Report of the 21 Session Norden, Part I, Geochemical Cycles, 40-53; Kopenhagen.
- JUNG, R. (1985): W-Vorkommen in NO-Bayern.- Dissertation in Vorber., LMU München.

- JUTZ, M.T. (1983): 1.Teil: Kartierung in den Monti Romani in der Süd-toskana. 2.Teil: Geochemische und hydrofazielle Untersuchung der Gesteine des Präverrucano.- Unpubl.Dipl.Arb., 130 S., LMU München.
- KEITH, M.L. (1982): Violent volcanism, stagnant oceans and some inferences regarding petroleum, strata-bound ores and mass extinction.- *Geochim.Cosmochim.Acta*, Vol.46, 2621-2537, London.
- KLEINSCHMIDT, G. (1970): Metamorphose und Stratigraphie im Kristallin der südlichen Saualpe (Ostalpen).- *Abh.Verh.naturwiss.Ver.Hamburg*, (NF) 14, 81-144, Hamburg.
- KLEMM, D.D. (1979): Nachkonzentration schichtgebundener Vererzungen durch thermische Mobilisation.- *Schriftr. GDMB*, H.33, 183-196, Clausthal-Zellerfeld.
- KLEMM, D.D., WEBER-DIEFENBACH, K., WAGNER, J., DEHM, R.M. & MÜLLER, C. (1982): Geochemische und geostatistische Antimon-Prospektion in der südlichen Toskana, Italien.- Unpubl.Forschungsbericht an die Kommission der EG (Vertrag Nr. 109-79-9 MPP D), Band 1-5, München.
- KLEMM, D.D. (1982): Nachkonzentration schichtgebundener Vererzungen durch thermische Mobilisation.- *Schriftenr.d.Ges.Dt.Metallhütten- und Bergleute*, Heft 33, 183-196; Clausthal-Zellerfeld.
- KLEMM, D.D. & NEUMANN, N. (1984): Ore-Controlling Factors in the Hg-Sb Province of Southern Tuscany, Italy.- In: *Syngeneses and Epigenesis in the Formation of Mineral Deposits* (eds. a. Wauchkuhn et al.; 653 S.) 482-503; Springer, Berlin.
- KLIGFIELD, R., HUNZIKER, J.C. & SCHRAMEL, s. (1977): K/Ar ages of multiply deformed metasedimentary rocks from the Alpi Apuane, Northern Apennines, and their tectonic implications (Abstract).- Paper read at the ECOG V - Fifth Europ.Colloq.of Geochronology, Cosmochronology and Isotope Geology; Pisa.
- KUPCIK, V. (1979): 51. Sb.- In: *Handbook of Geochemistry*, Vol.II/4; ed.: K.H.Wedepohl; Springer, Berlin Heidelberg New York.
- KURZWELL, H. (1973): Sedimentpetrologische Untersuchungen an den jung-tertiären Tonmergelserien der Molassezone Oberösterreichs.- *Tscherm.min.petr.Mitt.* 20, 169-215, Wien.
- LAHUSEN, L. (1972): Schicht- und zeitgebundene Antimonit-Scheelit-Vorkommen und Zinnober-Vererzungen in Kärnten und Osttirol/Österreich.- *Min.Depos.* 7, 31-60, Stuttgart.
- LAKE, B.E. (1964): The chemical distinction between ortho- and para-amphibolites.- *Journ.Petrol.*, 5, 238-254.
- LAPADU-HARGUES, P. (1959): A propos des massifs d'amphibolite du li-mousin et de la Haute Vienne (Massif central/France).- *C.R.Somm. Se-naces Soc.geol.France*, 10-11; Paris.

- LOESCHKE, J. & WEBER, K. (1973): Geochemie und Metamorphose paläozoischer Tuffe und Tonschiefer aus den Karawanken (Österreich).- N.Jb. Geol.Paläont.Abh., 142, 115-138; Stuttgart.
- LOESCHKE, J. (1974): Nature and origin of Paleozoic volcanic rocks of the Seeburg area (Karawanken/Austria).- Geol.Rdsch., 63, 581-596, Stuttgart.
- LOESCHKE, J. (1975): Spurenelement-Daten von paläozoischen Spiliten aus den Ostalpen und ihre Bedeutung für geotektonische Interpretationen.- Geol.Rdsch., 64/1, 62-74, Stuttgart.
- LOESCHKE, J. (1977): Kaledonischer eugeosynklinaler Vulkanismus Norwegens und der Ostalpen im Vergleich mit rezentem Vulkanismus unterschiedlicher geotektonischer Positionen: Eine Arbeitshypothese.- Z.dt.geol.Ges., 128, 185-207, Hannover.
- LOTTI, B. (1886): Descrizione geologica dell'isola d'Elba.- Mem.Descr. carta Geol. d'Italia, 11.
- MACAUDIERE, J. & MARIGNAC, C. (1979): Contribution de l'analyse structurale à la connaissance des minéralisations ferrifères de l'île d'Elbe.- 7ème R.a.S.T., 303 S.; Lyon.
- MARINELLI, G. & MITTEMPERGER, M. (1966): On the genesis of some magmas of typical Mediterranean (Potassic) suite.- Bull.Volcanol., 29, 113-140.
- MARINELLI, G. (1975): Magma evolution in Italy.- In: Geology of Italy, 165-219; ed.: Squyres, C.H., Tripolis.
- MATTHIES, D.J. (1982): Geologisch-petrographische Kartierung des Gebietes Mte. Maggiore (Süd-Toskana, Italien). Geochemische Untersuchung von Proben aus dem paläozoischen Basement unter dem Gesichtspunkt der Zuordnung oder Differenzierung dieser Proben.- Unpubl.Dipl.Arb., 134 S., LMU München.
- MAUCHER, A. (1965): Die Antimon-Wolfram-Quecksilber-Formation und ihre Beziehungen zu Magmatismus und Geotektonik.- Freiburger Forschungsh. C 186, 173-188, Leipzig.
- MAUCHER, A. & SAUPE, F. (1967): Sedimentärer Pyrit aus der Zinnerlagerstätte Almadén (Provinz Ciudad Real, Spanien).- Miner.Deposita, 2, 317-317; Stuttgart.
- MAUCHER, A. & HÖLL, R. (1968): Die Bedeutung geochemisch-stratigraphischer Bezugshorizonte für die Altersstellung der Antimonitlagerstätte von Schlaining im Burgenland, Österreich.- Miner.Deposita, 3, 272-285; Stuttgart.
- MAUCHER, A. (1976): The strata-bound cinnabar-stibnite-scheelite deposits (discussed with examples from the Mediterranean region).- Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits, Vol. VII, 477-503, Amsterdam. Elsevier.

- MEHNERT, K.R. (1968): Migmatites and the origin of granitic rocks.- 393 S., Elsevier, Amsterdam London New York.
- MISRA, S.N. (1971): Chemical distinction of high-grade ortho-und par-metabasites.- Norsk Geol. Tidskr., 51, 311-316; Oslo.
- MIOSEYEV, A.N. (1971): A Non-Magmatic Source for Mercury Ore Deposits.- Econ.Geol., 66, 591-601.
- MONTIGNY, R., EDEL, J.B. & THUIZAT, R. (1981): Oligo-Miocene rotation of Sardinia: K-Ar-ages and paleomagnetic data of Tertiary volcanics.- Earth-Planetar.Sc.Lett., 54, 261-271, Amsterdam.
- MOORE, B.R. & DENNEN, W.H. (1970): A geochemical trend in Si-Al-Fe ratios and the classification of clastic sediment.- J.Sediment. Petrol. 40.
- MOREL, P. & IRVING, E. (1978): Tentative paleocontinental map for the early Phanerozoic and Proterozoic.- Journ.Geol., Vol. 86, 535-561.
- MOSTLER, H., HEISSEL, G. & GASSER, G. (1982): Untersuchung von Erzlagerstätten im Innsbrucker Quarzphyllit und auf der Alpeiner Scharte.- Arch.f.Lagerst.forsch.Geol.B.-A., Bd.1, 77-83, Wien.
- MÜLLER, C. (1979): Geologische Neuaufnahme des oberen Martelltales (Provinz Bozen/Italien). Vergleichende Geochemie Seltenerer Elemente an Biotiten altersverschiedener Granite der Periadriatischen Linie.- Unpubl.Dipl.Arb., 181 S., LMU München.
- NEUMANN, N. (1979): Geologische und geochemische Bildungsparameter der Hg-/Sb-Lagerstätten der Südtoskana (Italien).- Dissertation, 177 S., LMU München.
- NIE, N.H. & HULL, C.H. (1980): SPSS 8, Statistik-Programm-System für die Sozialwissenschaften.- 3.Aufl., 300 S., Stuttgart New York.
- NIELSEN, H. (1979): Sulfur Isotopes.- In: Lectures in Isotope Geology; ed.: Jäger & Hunziker, Berlin.
- NIGGLI, P. (1952): Gesteine und Mineralagerstätten, Teil 1 und 2.- Birkhäuser; Basel.
- O'CONNOR, J.T. (1965): A classification for quartz-rich igneous rocks based on feldspar ratios.- U.S.GeolSurvey Prof.Paper 525B, B79-B84.
- OZEROVA, N.A., GOLOVNYA, S.V. & SNIKINA, N.D. (1974): The distribution of mercury in eclogites.- Geochem.Intern. 11, 861-865.
- PASINI, N. (1978): Further paleontological records from the upper Paleozoic outcrops of the Farn Valley (Southern Tuscany).- In: Report on the Tuscan paleozoic basement, 71-75; ed.: Tongiorgio, M., CNR, Pisa.

- PEARCE, J.A. & CANN, J.R. (1973): Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses.- *Earth Planet.Sci. Lett.*, 19, 290-300, Amsterdam.
- PEARTON, T.N. (1982): Gold and antimony mineralization in altered komatiites of the Murchison greenstone belt, South Africa.- In: Komatiites, 459-475; N.T.Arndt & E.G.Nisbet (ed.), Allen & Unwin, London.
- PECCERILLO, A., POLI, G., SASSI, F.P., ZIRPOLI, G. & MEZZACASA, G. (1979): New data on the upper Ordovician acid plutonism in the Eastern Alps.- *N.Jb.Mineral.Abh.*, 162-183, Stuttgart.
- PERRIN, M. (1974): Contribution à l'étude géologique de L'Ile d'Elbe (Italie).- Thèse Doct.ès , Sc.Nat., Université de Caen.
- PERRIN, M. (1977): L'Ile d'Elbe et la limite Alpes-Apennines: Données sur la structure géologique et l'évolution tectogénétique de l'Elbe Alpine et de l'Elbe Apennine.- *Boll.Soc.Geol.It.*, 94, 1929-1955.
- PETTIJOHN, F.J. (1963): Chemical composition of Sandstones - excluding Carbonate and Volcanic Sands.- *Geol.Survey Prof.Paper*, 440-S, 1-21; Washington.
- PERUSINI, P., SQUARCI, P. & TAFFI, L. (1979): Sondaggio per la misura del flusso di calore terrestre in formazioni paleozoiche della valle del torrente Farma. - *Proc.1st Seminar Finalized Energy Project*, CNR, PEG, Milan: 196-205, Rome.
- PICHLER, H. (1970): Italienische Vulkangebiete I. Somma-Vesuv, Latium, Toscana.- *Sammlung Geol.Führer*, Bd.51, 258 S.; Gebr. Borntraeger, Stuttgart.
- PICHLER, H. (1981): Italienische Vulkangebiete III. Lipari, Vulcano, Stromboli, Tyrrhenisches Meer.- *Sammlung Geol. Führer*, Bd.69, 270 S.; Gebr. Borntraeger, Stuttgart.
- POLI, G., FREY, F.A. & FERRARA, G. (1982): Geochemical evidence for mantle-crust mixing in South Tuscany (Italy) volcanics.- *Unpubl.Manuskript*.
- RANKAMA, K. & SAHAMA, T.G. (1950): *Geochemistry*; Chicago.
- REUTTER, H.-J., TEICHMÜLLER, M. & TEICHMÜLLER, R. (1983): The Coalification Pattern in the Northern Apennines and its Palaeogeothermic and Tectonic Significance.- *Geol.Rundschau*, 72, 3, 861-894, Stuttgart.
- RÖSLER, H.J. & LANGE, H. (1976): *Geochemische Tabellen*.- Ferd.Enke, Stuttgart.
- ROGER, G. (1972): Un type de minéralisations épigénétiques familiaires: les filons à antimoine du Massif Central français. Hypothèse de la sécrétation latéral.- *Mineral.Deposita*, 7, 360-382; Springer, Berlin.

- RITTMANN, A. (1981): Vulkane und ihre Tätigkeit.- 399 S., Enke, Stuttgart.
- SAMIN S.P.A. (1982): Prospezione geochemica e geostatistica per mineralizzazioni antimonifere nella Toscana Meridionale (Italia). Rapporto finale.- Unpubl. Bericht an die EG-Kommission, Vertrag MPP-120-I-(S), Follonica.
- SAUPE, F. (1967): Note préliminaire concernant la genèse du gisement de mercure d'Amadén. Province de Ciudad Real, Espagne.- Miner.deposita 2, 26-33; Stuttgart.
- SAUPE, F. (1973): La géologie du gisement de mercure d'Almadén (province de Ciudad Real, Espagne).- Sc.Terre, Mémoire 29, 342; Nancy.
- SAUPE, F. (1976): Mercure et volcanisme. (Aspects géologique du problème).- Mém.h.ser..Soc.géol.France, n° 7, 143-147.
- SAUPE, F., MARIGNAC, C., MOINE, B., SONET, J. & ZIMMERMANN, J.-L. (1982): Datation par les méthodes K/Ar et Rb/Sr de quelques roches de la partie orientale dell'Ile Elbe (province de Livourne, Italie).- Bull.Minéral., 105, 236-245.
- SCHARBERT, S. & SCHÖNLAUB, H.P. (1980): Das Prävariszikum und Variszikum.- In: Der geologische Aufbau Österreichs, 1-20; Geologische Bundesanstalt Wien; Springer.
- SCHECHTL, H.-P. (1976): Untersuchung der rezenten Erzbildung und der Erzgefüge der Antimonitlagerstätte Tafone bei Vulci/Toscana.- Dissertation, LMU München.
- SCHMEDERER, J.F. (1985): W-Vorkommen in Südwest-Deutschland (Odenwald, SCHWARZWALD).- Dissertation in Vorb.; LMU München.
- SCHMIDT, K. (1974): Erdgeschichte.- Samml.Göschens, Bd.7021, 246 S; W. de Gruyter, Berlin New York.
- SCHMIDT, K. (1976): Das "kaledonische Ereignis" in Mittel- und Südwesteuropa.- Nova Acta Leopoldina, Abh., N.F., 224, Bd.45, 381-401, Halle (Saale).
- SCHMIDT, K. (1977): Der altpaläozoische Magmatismus und seine Stellung in der tektonischen Geschichte Mittel- und Südwesteuropas.- Z.dt.Geol. Ges., 128, 121-141, Hannover.
- SCHMIDT, K. & WEBER-DIEFENBACH, K. (1980): Geochemical and Tectonic Investigations in the Tananao Schist of the Central range, Taiwan.- In: Mobile Earth, Research Report, DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft, ed.), Finale Report, 117-120; Bonn.
- SCHNEIDER, H.-J. (1972): Schichtgebundene NE-Metall und F-Ba-Lagerstätten im Sarrabus-Gerrei-Gebiet, SE-Sardinien. I.Ber., N.Jb.Mineral., 529-541.
- SCHÖNLAUB, H.P. (1980): Die Grauwackenzone.- In: Der geologische Aufbau Österreichs, S. 265 ff.; Geol.Bundesanstalt Wien; Springer.

- SCHRÖCKE, H. (1972): Grundlagen der magmatogenen Lagerstättenkunde.- Enke; Stuttgart.
- SCHRÖCKE, M. (1972): Über die Bildung von Quecksilberlagerstätten aus magmatischen Gasen.- Der Aufschluss, 23, 139-143.
- SCHROLL, E. & GROHMANN, H. (1965). Beitrag zur Kenntnis des K/Rb-Verhältnisses in magmatischen Gesteinen.- Geol.Rundschau, Bd.55, 261-274, Stuttgart.
- SCHROLL, E. (1975): Analytische Geochemie, Bd.I. Methodik.- 292 S., Enke, Stuttgart.
- SCHROLL, E. (1976): Analytische Geochemie, Bd.II. Grundlagen und Anwendung.- 374 S., Enke; Stuttgart.
- SCHROLL, E. (1979): Beitrag der Geochemie zur Kenntnis der Lagerstätten der Ostalpen.- Verh.Geol.B.-A., 3, 461-470, Wien.
- SCHULZ, O. (1969): Schicht- und zeitgebundene paläozoische Zinnervererzung in Stockenboi (Kärnten).- Sitzungsber.Bayer.Akad.Wiss., Math.-Naturw.Kl., 1968, 9, 113-119.
- SCHULZ, O. (1979): Metallogenese der österreichischen Ostalpen.- Proceed. 3.rd.ISMIDA, Leoben; Verh.Geol.B.-A.1978, Wien.
- SCHULZ, O. (1984): Zell am Ziller, a Syngenetic Old Paleozoic Gold Deposit in the Innsbruck Quarz Phyllite Belt.- In: Syngensis and Epigenesis in the Formation of Mineral Deposits (eds. A.Wauchkuhn et al.; 653 S.), 468-176; Springer, Berlin.
- SHAW, D.M. (1956): Geochemistry of pelitic rocks. Part III: Major elements in some major units of the earth's crust.- Geol.Soc.Amer.Bull., 67.
- SIEGERT, R. (1982): Bericht über die Kartierung, sowie petrographische, lagerstättenkundliche und bodengeochemische Bearbeitung eines Gebietes bei La Campigliola (Südtoskana, Italien).- Unpubl.Dipl.Arb., 150 S., LMU München.
- SIGHINOLFI, G.P., SANTOS, R.C. & SANTOS, A.M. (1977): Mercury in High-Grade Metamorphic Rocks from the Western Italian Alps.- Chem.Erde Bd. 36, 1-9.
- SPJELDNAES, N. (1967): The palaeogeography of the Tethyan region during the Ordovician.- System.Assoc.Publ., 7, Aspects of tethian Biogr., Adams & Ager (ed.): 45-57.
- STACHOWIAK, H. (1983): Geologische Kartierung und petrographische Bearbeitung der Filladi di Boccheggiano, Südtoskana.- Unpub.Dipl.Arb., LMU München.
- STADLER, R. (1979): Geochemische Untersuchungen an Gesteinen der Glocknerdecke im südwestlichen Tauernfenster.- Dissertation, 184 S., LMU München.

- STEA, B. (1971): Mineralizzazioni ad antimonio.- In: La Toscana Meridionale, Rend.Soc.Ital.Mineral.Petrol., 27, 422-442, Milano.
- STILLMAN, C.J. & WILLIAMS, C.T. (1978). Geochemistry and tectonic setting of some Upper Ordovician volcanic rocks in East and Southeast Ireland.- *Earth Planet.Sci.Lett.*, 42/2, 288-310.
- TAYLOR, S.R., EMELEUS, C.H. & EXLEY, C.S. (1956): Some anomalous K/Rb ratios in igneous rocks and their petrological significance.- *Geochim. Cosmochim.Acta*, 10, 224-229; London.
- TAYLOR, S.R. & TURI, B. (1976): High ^{18}O igneous rocks from the Tuscan magmatic province, Italy.- *Contrib.Mineral.Petrol.*, 55, 33-54.
- TONGIORGIO, M. (1978): Report on the Tuscan Paleozoic basement.- Rapporto interno del: Sottoprogetto Energia Geotermica, CNR; 5 ff; Pisa.
- TONGIORGIO, M. & BAGNOLI, G. (1981): Stratigraphie du socle paléozoïque de la bordure continentale de l'Apennine septentrionale (Italie centrale).- *Bull.Soc.Géol.France*, 7, T.XXIII, 4, 319-323.
- TREVISAN, L. (1951): La 55ª riunione estiva della società geologica Italiana.- *Boll.Soc.Geol.It.*, 70, 2.
- TUREKIAN, K.K. & CARR, H.C. (1960): The geochemistry of Chromium, Cobalt, and Nickel.- Report of the 21 Session Norden, Part I, 14-26; Copenhagen.
- TUREKIAN, K.K. (1972): Chemistry of the Earth.- Holt, Rinehart & Winston.
- VAI, G.B. (1972): Evidence of Silurian in the Apuan Alps (Tuscany, Italy).- *Giorn.geol.*, 38, 349-372.
- VAN BERGEN, M.J. (1983): Polyphase metamorphic sedimentary xenoliths from Mt.Amiate volcanics (Central Italy), Evidence for a partially disrupted contact aureole.- *Geol.Rundschau*, 72, 2, 637-662; Stuttgart.
- VILJOEN, M.J., VAN VUUREN, C.J.J., PEARTON, T.N., MINNITT, R.C.A., MUFF, R. & CILLIERS, P. (1978): The Regional Geological Setting of Mineralization in the Murchison Range with Particular Reference to Antimony.- In: Mineralization in Metamorphic Terranes, 55-76; Verwoerd (ed.), Pretoria.
- VOO, R. VAN DER; BRIDEN, C. & DUFF, A. (1980): Late Precambrian and Paleozoic paleomagnetism of the Atlantic-bordering continents.- Publ. 26e Congr.géol.int.Paris, Colloque (C): 203-212; Villeneuve d'Ascq.
- VOULTSIDIS, V. (1973): Petrographische und geochemische Untersuchungen an Amphiboliten des Bayerischen Waldes. Ein Beitrag zur Klärung ihrer Genese.- Dissertation, 96 S., LMU München.
- WAGNER, J. (1980): Die Eisen- und Kupferlagerstätten der Toskana in ihren geologischen Rahmen.- Dissertation, 90 S., LMU München.

- WALDECK, H. (1977): Die Insel Elba.- Samml.Geol.Führer 64, 169 S.; Borntraeger, Stuttgart.
- WEBER-DIEFENBACH, K., CHENG, Y.M. & SCHMIDT, K. (1980): The Greenstones of the Tananao Schist Belt, Central Range, Taiwan.- N.Jb.Geol.Paläont. Abh., 160, 2, 258-285, Stuttgart.
- WEDEPOHL, K.H. (1969): Handbook of Geochemistry, Vol. I und II.- Verlag Springer; Berlin.
- WEDEPOHL, K.H. (1974): The contribution of geochemical data to assumptions about the origin of magmas from the mantle.- Fortschr.Mineral., 52, 2, 141-172.
- WINKLER, H.G.F. (1965): Petrogenesis of metamorphic rocks.- 220 S., Springer; Berlin.
- WINKLER, H.G.F. (1976, 1979): Petrogenesis of metamorphic rocks.- 4th and 5th edition, Springer; Berlin.

Nachtrag:

- COSTANTINI, A., GANDIN, A. & MARTINI, R. (1983): Prima segnalazione di foraminiferi del Trias nelle evaporiti di Boccheggiano.- Mem.Soc.Geol. It., 25, 159-164; Roma.

12. ANHANG

Inhaltsverzeichnis:

	Seite
<u>Ergänzende Abbildungen und Tabellen</u>	228
Lagerstättenübersicht der Toskana	228
Zu den Magmatiten	229
Zum Basement	240
Probenahme-Pläne	242
 <u>Geochemische Analysentabellen</u>	 244
Erläuterungen und Legende	244
Plio-pleistozäne Magmatite	246
Gesteine des Basements	254
 Abkürzungen, Symbole für plio-pleistozäne Magmatite	 259
 <u>Statistik zu den Magmatitkomplexen</u>	 260



Lagerstätten der Toscana

(Sb)

- 1 Cetine
- 2 Frassine
- 3 Casale di Pari
- 4 Pereta
- 5 S. Marino sul Fiora
- 6 Macchia Casella
- 7 Tafone, Montauro
- 8 Căpita

(Hg)

- 9 Ripa
- 10 Levigliani
- 11 Iano
- 12 Abbazia s. Salvatore
- 13 Monte Labbro
- 14 Siele-Solfatore
- 15 Selvena-Morone
- 16 Cerreto Piano

Fe

- 17 Niccioleta (Py+Kluft-Sb)
- 18 Campiano (Py+ Pb, Zn, Cu)
- 19 Boccheggiano (Py+Cu-Gang)
- 20 Gavorrano (Py)
- 21 Capo Calamita (Magnetit)
- 22 Rio Marina (Hämatit+Kluft-Sb)
- 23 Giglio (Py)
- 24 Poggio Martaio (Py+Pb, Zn, Cu)

Cu

- 25 Montecatini V.C.
- 26 Capanne Vecchie, Fenice Massetana, Serrabottini
- 27 Castel di Pietra (Gang)
- 28 Frigido (Gang+Sb)

XS

- 29 Campiglia Marittima (Cu, Pb, Zn-Skarn, Magnetit)
- 30 Bottino (Gang+Pb, Zn, Ag)

Sn

- 31 Campiglia M.-M. Valerio (SnO₂+limon. Py)

Mn_m

- 32 Rapolano
- 33 Scortico
- 34 Murlo

C_c

- 35 Mugello
- 36 Castelnuovo dei Sabbioni
- 37 Ribolla (Braunkohle)

Ba

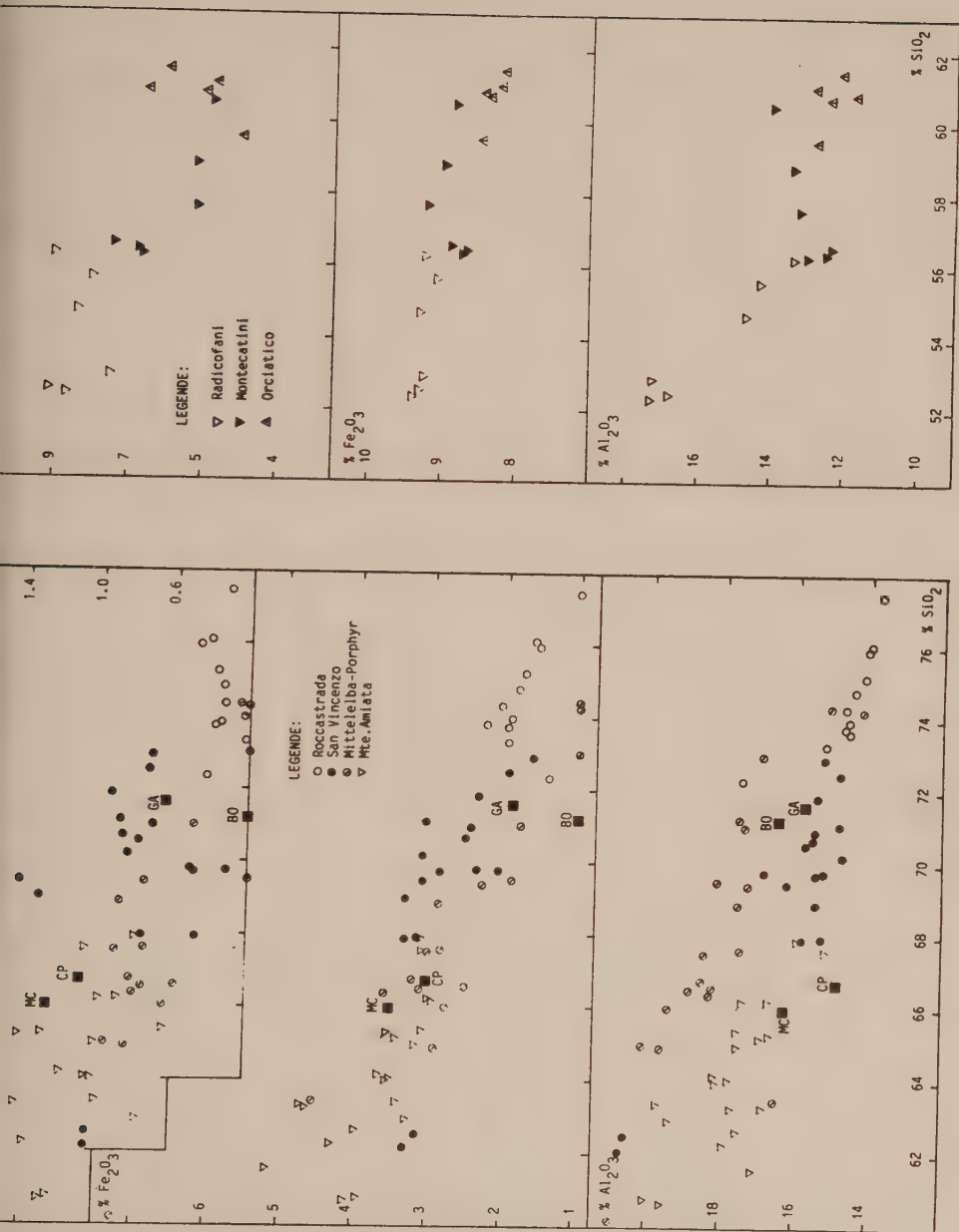
- 38 Monte Arsiccio

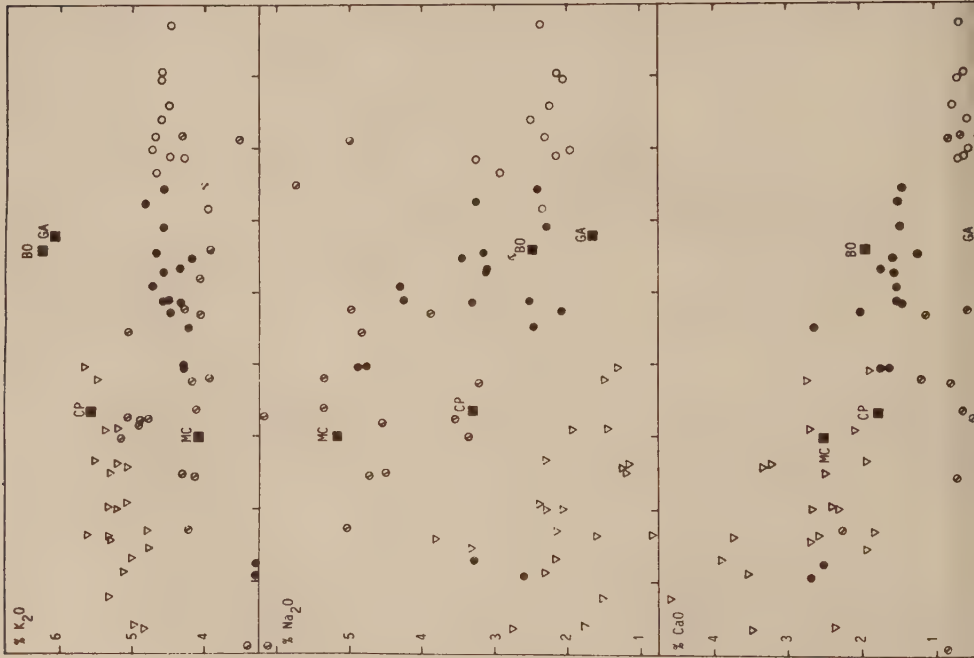
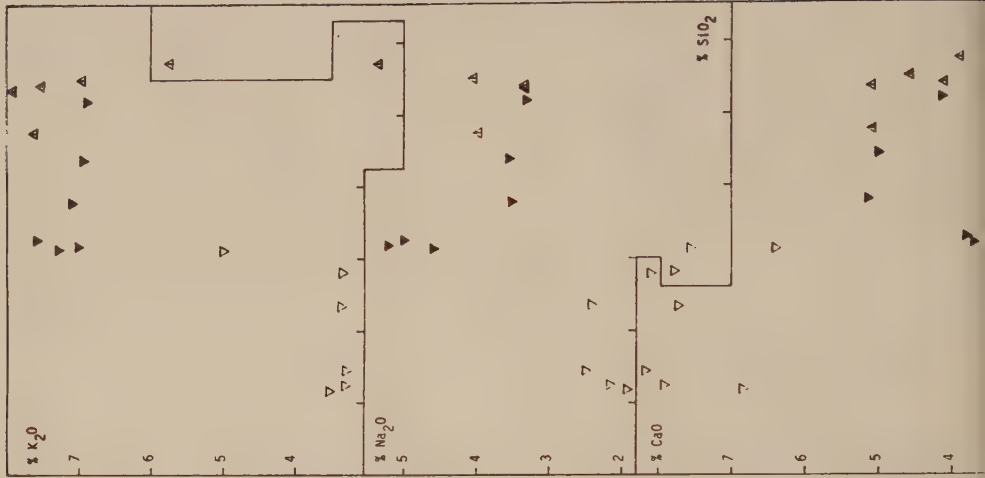
NaCl

- 39 Saline di Volterra-Buriano - Ponte Ginori

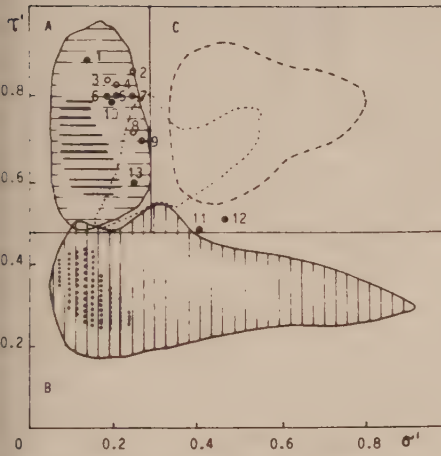
*

- Soffioni
- 40 Larderello-Castelnuovo-Rio Secco-Monte Lago
- 41 Monte Gabbro-Lago di Travale
- 42 Bagnore-Santa Fiora
- 43 Piancastagnaio









- A OROGEN peralkaline Trachyte und Rhyolithe
 B KRATOGEN 90% der Analysen
 C POSTOROGEN
- Plutonite
 ● Vulkanite

LEGENDE:

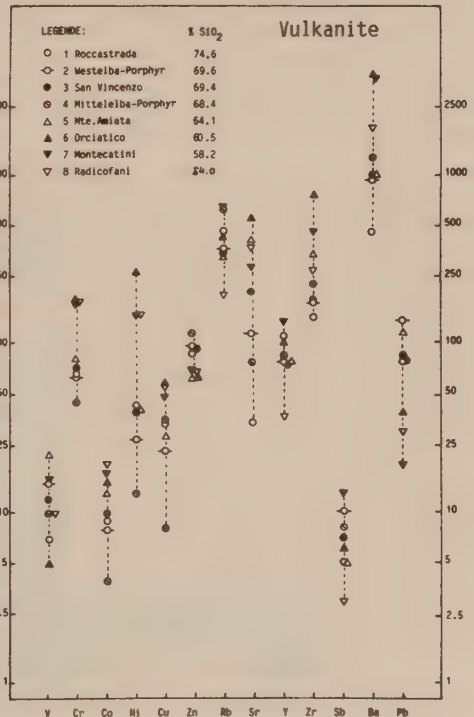
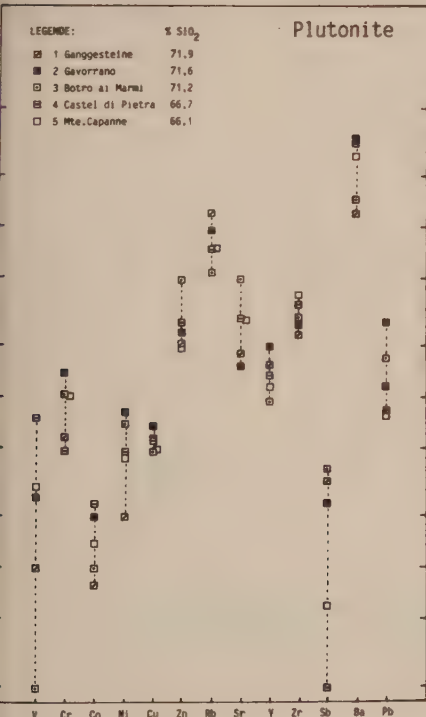
- | | |
|--------------------------|---------------------|
| 1 Roccastrada | 7 Mittelba-Porphyre |
| 2 Ganggest. Mte. Capanne | 8 Castel di Pietra |
| 3 Gavorrano | 9 Mte. Capanne |
| 4 Botro ai Marmi | 10 Mte. Amiata |
| 5 Westelba-Porphyre | 11 Orciatice |
| 6 San Vincenzo | 12 Montecatini V.C. |
| | 13 Radicofani |

$$\sigma' = (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})^2 / (\text{SiO}_2 - 43) ; \sigma' = \sigma' / (10 + \sigma')$$

$$\tau' = (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}) / \text{TiO}_2 ; \tau' = \tau' / (10 + \tau')$$

Berechnung der Parameter anhand der mittleren Elementkonzentrationen.

Südtoskanischen Magmatite im τ'/σ' - Diagramm nach RITTMANN (1981).



Konzentrationsbereiche der mittleren Spurenelementgehalte der Magmatitkomplexe.

PLUTONITE	n	N	Nc
Gavorrano	11	6	55 %
Botro ai Marmi	5	4	80 %
Castel di Pietra	56	12	21 %
Mte. Capanne	32	15	47 %
Ganggesteine	13	9	69 %
VULKANITE			
Roccastrada	11	5	46 %
Westelba-Porphyre	6	5	83 %
San Vincenzo	17	4	24 %
Mittelalba-Porphyre	20	11	55 %
Mte.Amiata	21	7	33 %
Orciatico	5	3	60 %
Montecatini V.C.	6	4	67 %
Radiconfani	6	1	17 %

n = Probenanzahl

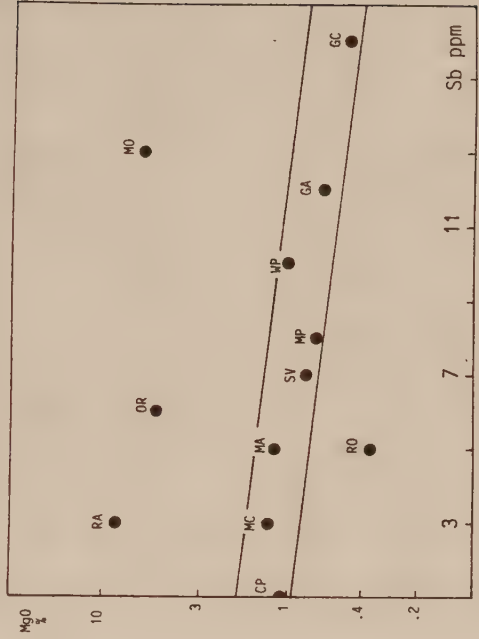
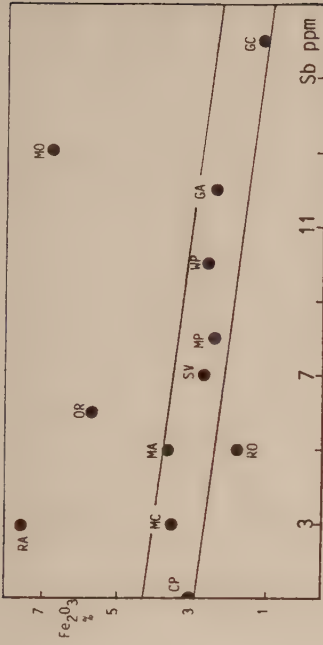
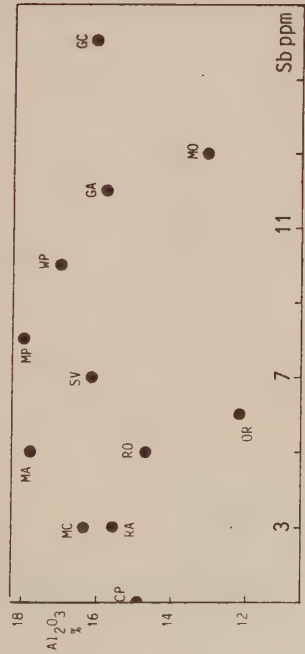
N = Probenanzahl mit
Sb-Gehalten grö-
ßer/gleich 1 ppmNc= Relative Häufig-
keit von N gegen-
über n in %

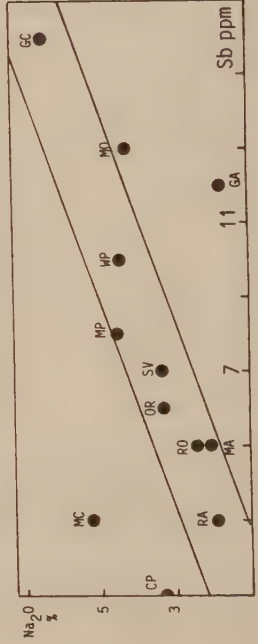
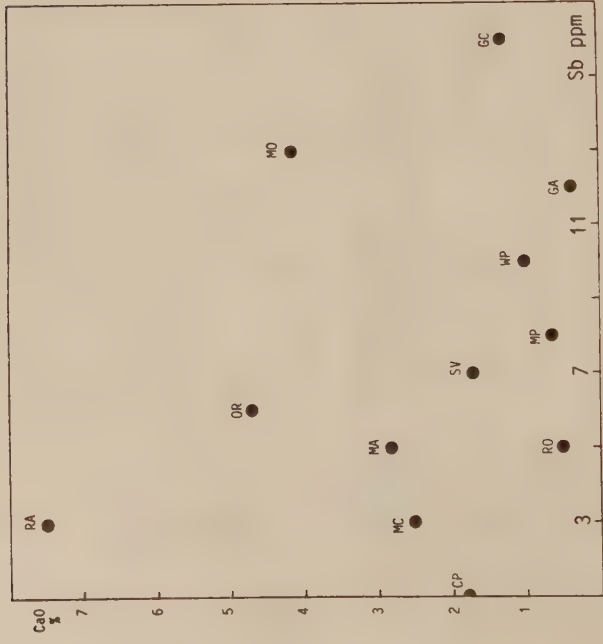
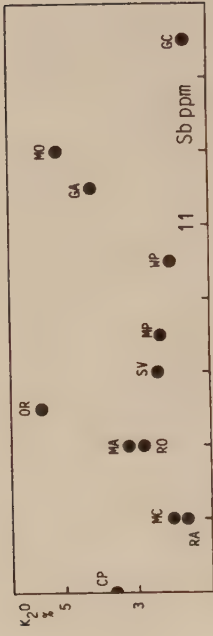
Literat. 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Element	Ultra- basite	Abyss. Tholei.	Abyss. Basalte	Andes. Andes.	Andes./ Diorit	Diorit (And.)	Granod. > 1% Ca	Dazit Qz-Dio.	Dazit	Granit < 1% Ca	Rhyol.	Rhyol./ Granit	Alk.- Rhyol.	Syenit	Erup x
V	40	290	250	175	148	100	88	99	58	44	3	72	-	30	150
Cr	2980	300	170	56	55	50	22	16	145	4.1	285	4	-	2	200
Co	110	32	48	24	-	10	7	-	-	1	-	-	-	5	23
Ni	2000	100	130	18	18	55	15	-	9	4.5	12	6	1	4	80
Cu	10	-	87	54	55	35	30	25	14	10	10	0-10	4	5	(30) 70
Zn	50	-	105	-	70	72	60	40-90	63	39	97	98	365	130	132
Rb	0.13	1.2	30	31	73	72	110	97	88	190	136	217	159	110	-
Sr	20	115	465	385	431	80	440	317	279	100	65	115	3	200	300
Y	5	43	25	21	35	25	44	35	44	41	82	38	151	14	-
Zr	45	95	140	110	120	260	140	50-250	314	175	407	50-700	1525	500	220
Sb	0.5	-	0.1	0.22	-	0.2	0.2	-	-	0.2	-	-	-	2.2	1
Ba	0.4	14	248	270	-	714	873	-	-	732	-	-	-	1600	250
Pb	1	-	6	6.7	11	15	15	15	-	19	-	24	23	12	16

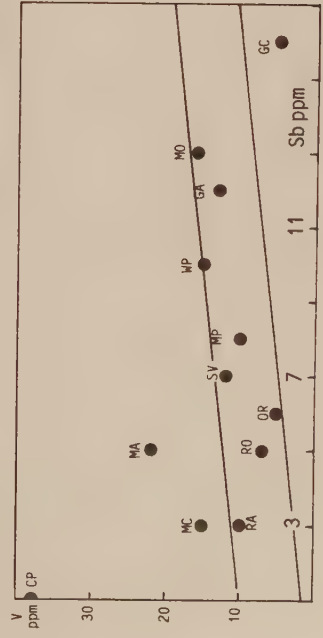
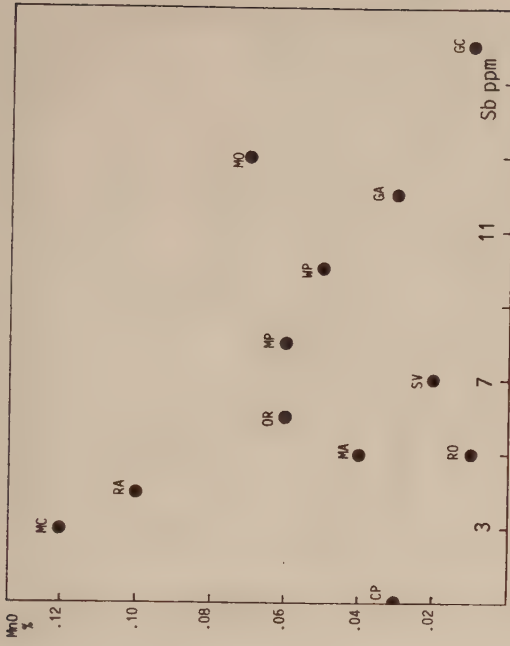
Mittlere Spurenelementgehalte (ppm) in Magmatiten. Literatur zu Spalten 1-4, 6, 7, 10 und 14: SCHROLL (1974); 5,8,12: WEDEPOHL (1974); 9, 11: STILLMAN & WILLIAMS (1978); 13: CARMICHAEL et al.(1974); 15: RANKAMA & SAHAMA (1950) (- : keine Angaben).

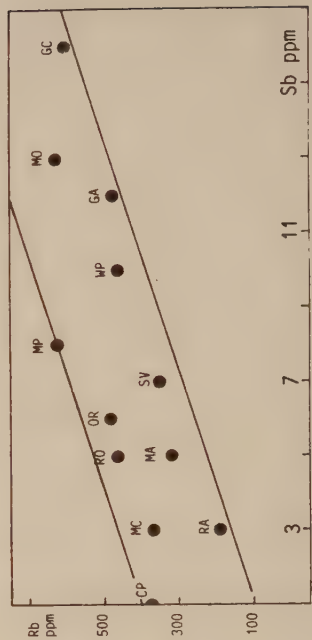
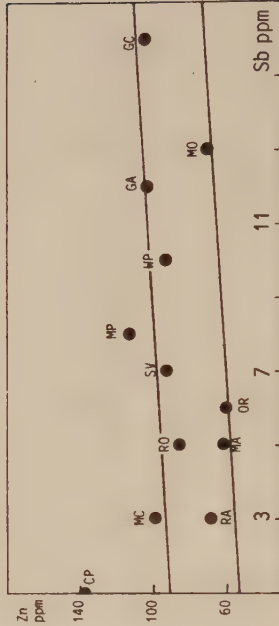
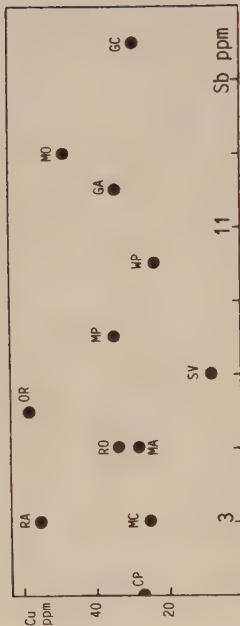
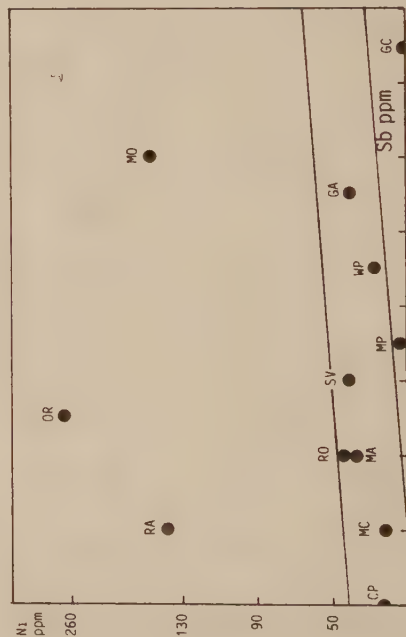
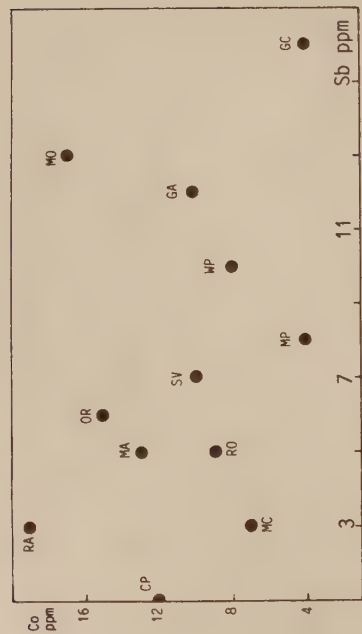


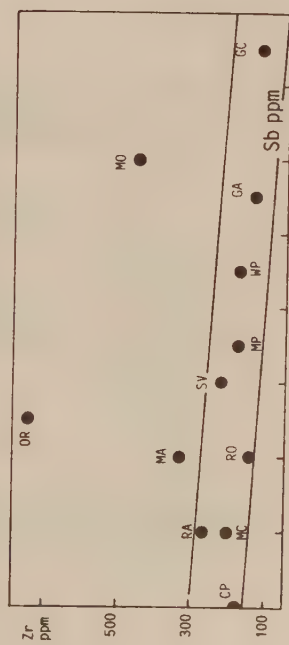
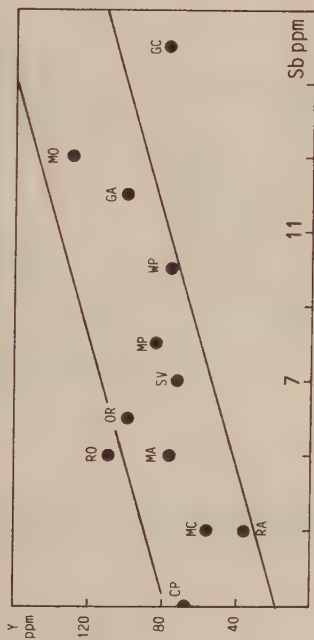
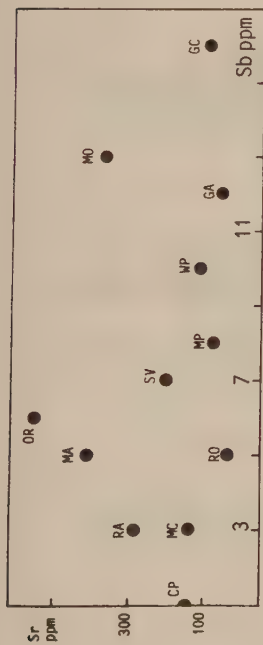
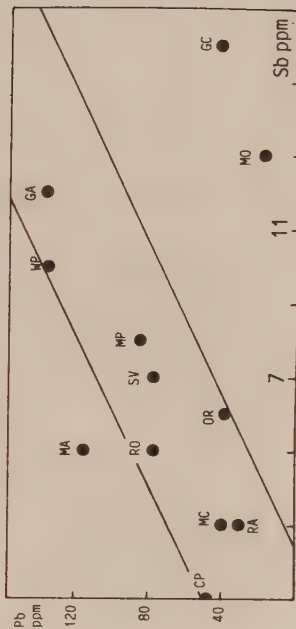
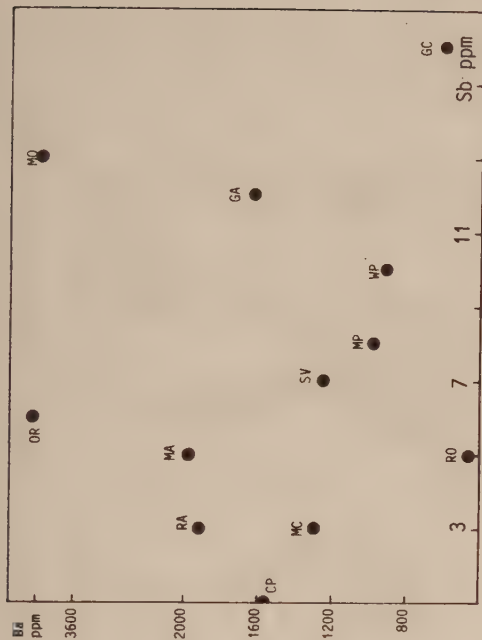
Sb-Variationsdiagramme der mittleren Haupt-, Neben- und Spurenelementkonzentrationen der verschiedenen südostkanischen Magmatitvorkommen.











Porphyroide n=4		Schwarzschiefer n=5		Quarzite und Phyllite n=28	
Ni		Ni		Ni	
Cu	+97	P	+52	Si	+41
Sr	+74	V	+65	P	+46
Zr	+61	Cu	+83	Zr	+46
Ba	+98			V	-42
Fe	-62			Co	-46
Ti	-63				
V	-96				
Porphyroide n = 4		Schwarzschiefer n=5		Quarzite und Phyllite n=28	
Zr		Zr		Zr	
Na	+85	Ca	+94	Si	+70
Ca	+78	Mg	+52	Fe	-74
Ni	+62	Ti	+63	Rb	-73
Sr	+63	Mn	+96	Al	-64
Ba	+75	Zn	+94	K	-73
Fe	-99	Sr	+98	Co	-70
Al	-66	Cr	-86	Ba	-59
Ti	-78	Pb	-82		
P	-66				
Cr	-76				

Pearson-Korrelationskoeffizienten-Werte von Ni und Zr in Porphyroiden, Schwarzschiefern und metaklastischen Gesteinen der Apuaner Abfolge.

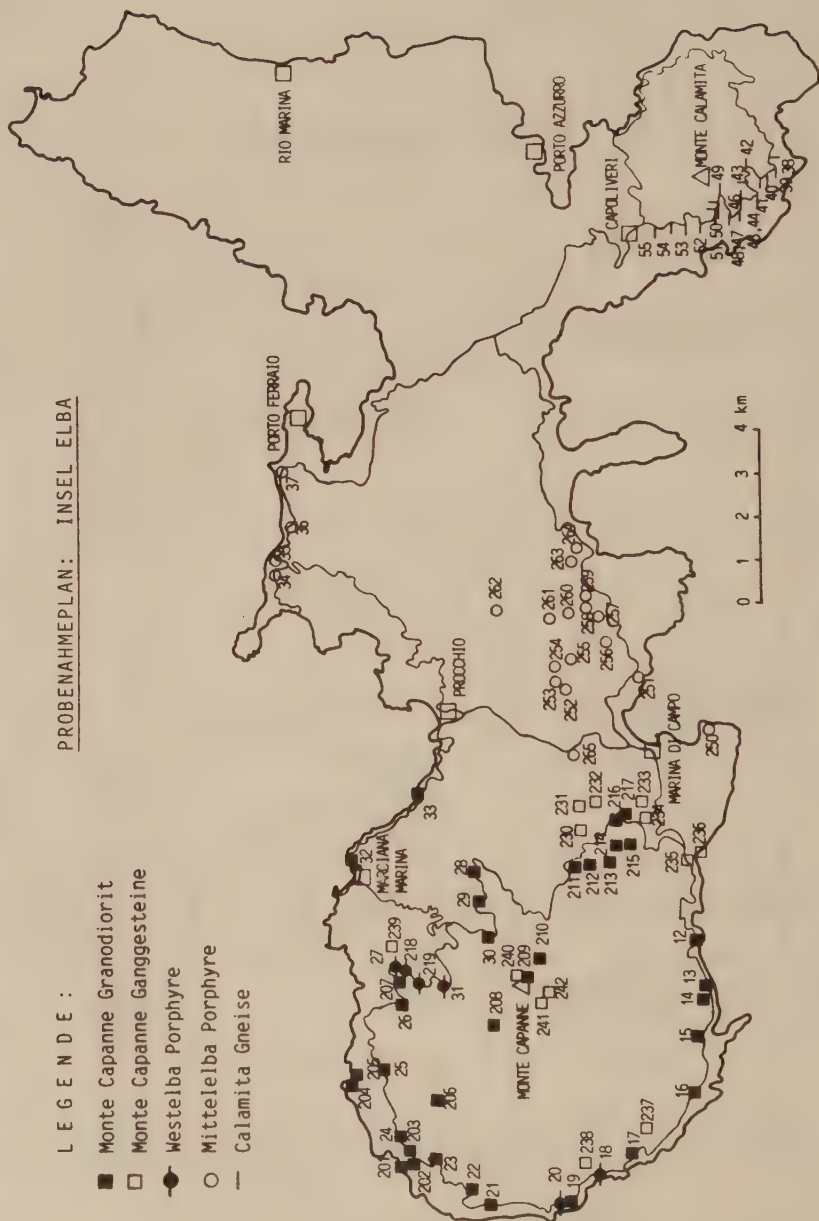
1		2		3	
Si	-9 Fe	-9 Al	-9 Co		
Al	-9 Si	+9 Mg	+8 Fe		
Fe	-9 Si	+9 Co	+9 V		
Mg	+9 Al	-9 Si	+7 Fe		
Ca	+8 Sr	+4 Mn	+4 P		
Na	+7 Rb	-6 Rb	+6 Sr		
K	+9 Mn	-7 Zr	+7 Ba		
Ti	+6 Co	+6 Mg	-5 Si		
P	+5 Mn	+5 Ni	-4 Ba		
Mn	+7 Na	+5 Sr	+5 P		
V	+9 Fe	-8 Si	+8 Ba		
Cr	+8 Co	+7 V	+7 Fe		
Co	+9 V	+9 Fe	-9 Si		
Ni	-5 Co	+5 P	+5 Zr		
Cu	+4 Zn	+3 Pb	+3 Si		
Zn	+8 Pb	+6 V	+6 Co		
Rb	+9 K	-7 Zr	+6 Y		
Sr	+8 Ca	-6 Rb	+6 Na		
Y	+7 Ba	+6 K	+6 Cr		
Zr	-7 V	-7 Fe	-7 K		
Ba	+8 V	+7 K	+7 Co		
Pb	+8 Zn	+4 Y	+4 Ba		

Matrix der ersten drei höchsten Korrelationskoeffizienten-Werte der metaklastischen Gesteine (Buti- und Filladi inferiori- Phyllite und Quarzite) der Apuaner Abfolge.

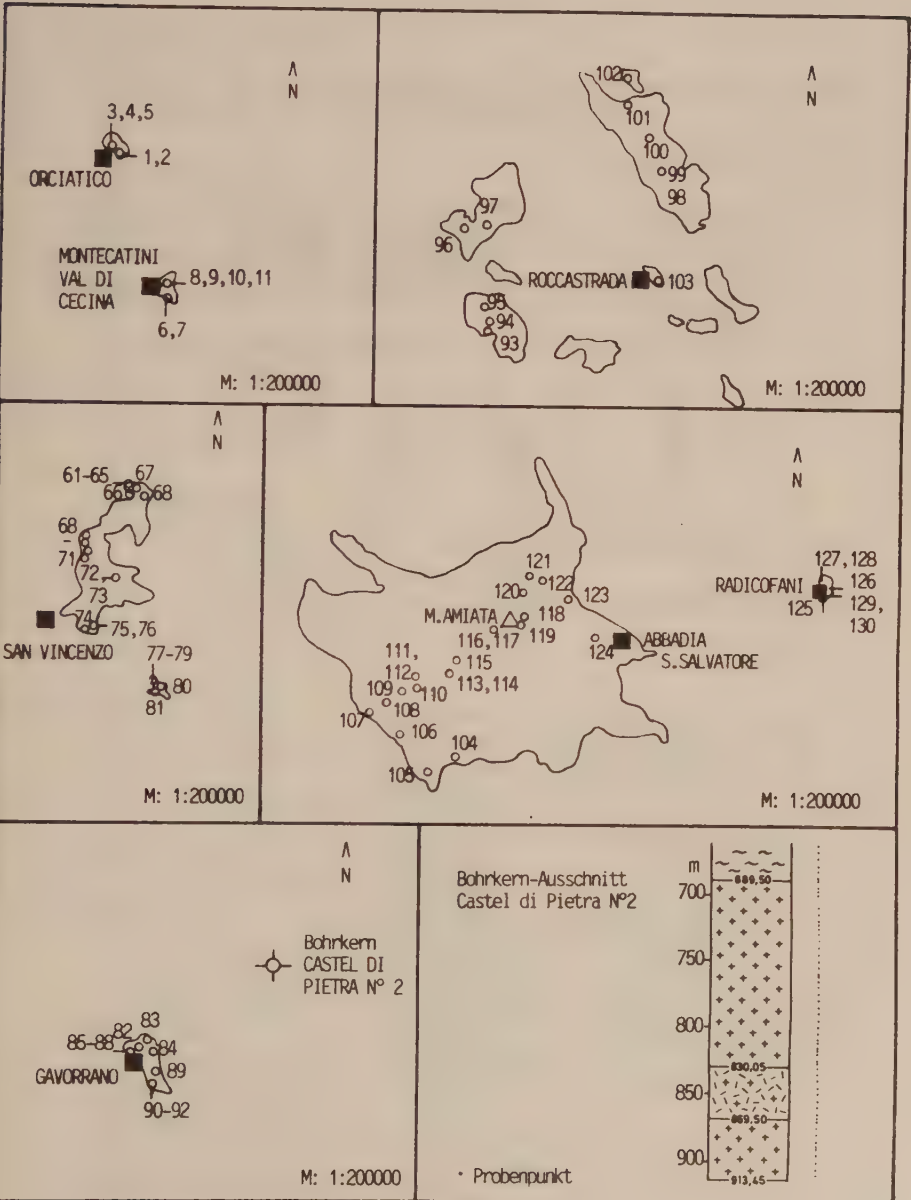
PROBENAHMEPLAN: INSEL ELBA

LEGENDE :

- Monte Capanne Granodiorit
- Monte Capanne Gangesteine
- Westelba Porphyre
- Mittelelba Porphyre
- Calamita Gneise



PROBENAHPLENE DER SÜDTOSKANISCHEN MAGMATITE - FESTLAND



GEOCHEMISCHE ANALYSENTABELLEN

Erläuterung:

Konzentrationsangaben der Haupt- und Nebenelemente in : %
 Spurenelemente in : ppm

G.V. : Glühverlust

n.b. : nicht bestimmt

- : Kennzeichnung der Konzentrationswerte, die 10 % über der Elementkonzentration des durch Standardproben abgedeckten Meßbereiches liegen. Hier können überhöhte Werte vorliegen, die durch Überkorrektur außerhalb des Meßbereiches zustande kommen. Aus Vergleichsgründen sind teilweise diese berechneten Konzentrationswerte mit-angegeben.

Obere Meßbereichsgrenze + 10 % der Spurenelemente in ppm:

V	280	Cu	80	Y	830	Ba	1430
Cr	280	Zn	280	Zr	1320		
Co	60	Rb	600	Sb	3300		
Ni	180	Sr	1100	Pb	500		

Legende zu den Analysennummern:A. Magmatit-Gesteine

Kennziffer: 77

Gavorrano-Plutonite	:	77082-77092	
Botro ai Marmi-Plutonite	:	77077-77081	
Castel di Pietra-Pluton.	:	709053-709123	(Bohrkern 9)
Monte Capanne-Plutonite	:	77012-77033	
"	:	77201-77217	(HORN, 1982)
M. Capanne-Ganggesteine	:	77230-77242	"
Westelba-Porphyre	:	77018-77031	
"	:	77218-77219	(HORN, 1982)
Roccastrada-Vulkanite	:	77093-77103	
San Vincenzo-Vulkanite	:	77060-77076	
Mittellelba-Porphyre	:	770034-770037	
"	:	77250-77265	(HORN, 1982)
Monte Amiata-Vulkanite	:	77114-77124	
Radicofani-Vulkanite	:	77125-77130	
Orciatice-Subvulkanite	:	77001-77005	
Montecatini V.C.-Subv.	:	77006-77011	

B. Basement-Gesteine1. Boccheggiano-Phyllite:

Kennziffer: 7

Bohrkerne : 1 - 5

Vom Hangenden zum Liegenden fortlaufend numeriert.

Obere Phyllit-Serie:

Kern 1	71040, 71051	
Kern 2	72004-72007	
Kern 2	72015-72033	Grün-Phyllite
Kern 3	73036-73041	Grün-Phyllite
Kern 5	75046-75103	Grün-Phyllite

Untere Phyllit-Serie:

Kern 2	72050-72068
Kern 3	73111-73176

<u>Hornfelsschiefer:</u>	Kern 2	72071
	Kern 3	73061
	Kern 5	75067 + 75117-75280
<u>Meta-Konglomerat:</u>	Kern 3	73128-73130

<u>Pyrit-Kluftvererzung:</u>	Kern 1	71002, 71023, 71060, 71063
------------------------------	--------	----------------------------

Kern 1	=	Niccioleta Vecchia 78	-	159/16
Kern 2	=	Poggio Valle Buia 197	-	163/16
Kern 3	=	Casa serrabottini 16	-	246/16
Kern 5	=	Torricella 77	-	173/16

2. Calamita-Schiefer:

Kennziffer 77

Calamita-Schiefer 77038-77055

3. Apuaner Abfolge:

Kennziffer 99

Vom Hangenden zum Liegenden fortlaufend numeriert.

Klastische Metasedimente	99030-99036	Filladi superiori
Oberer Schwarzschiefer	99038-99040	
Porphyrische Schiefer	99041-99044	
Chlorit-Schiefer	99045	
Untere Schwarzschiefer	99049-99050	
Klastische Metasedimente	99051-99061	Filladi inferiori
Porphyrischer Schiefer	99064	
Klastische Metasedimente	99065-99069	
Porphyroid	99073	
Klastische Metasedimente	99074-99105	
Serizit-Quarzit (+HgS)	Ripa 1	

BUTI-
GRUPPE

	GAVORRANO											BOTRO AI MARMI
	77082	77083	77084	77085	77086	77087	77088	77089	77090	77091	77092	77077
SiO ₂	74.28	73.92	73.90	73.89	66.98	73.24	66.65	75.21	64.60	71.62	73.55	44.57
Al ₂ O ₃	15.33	15.04	15.27	13.48	17.87	15.98	17.36	13.54	17.46	15.95	16.29	1.89
Fe ₂ O ₃	0.52	0.77	1.10	3.85	3.44	1.36	4.82	2.12	5.36	2.21	0.57	17.41
MgO	0.23	0.40	0.44	0.43	0.82	0.40	1.38	0.44	1.76	0.56	0.29	9.68
CaO	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.25	0.16	0.52	< 0.01	2.05	0.49	0.22	20.27
Na ₂ O	1.84	0.59	0.63	1.70	1.98	1.49	1.86	0.70	2.72	2.60	2.16	< 0.01
K ₂ O	6.57	8.24	7.52	5.33	6.25	5.43	6.10	7.37	4.64	5.18	5.31	1.36
TiO ₂	0.04	0.06	0.12	0.16	0.50	0.10	0.70	0.19	0.87	0.19	0.02	0.15
P ₂ O ₅	0.07	0.19	0.02	0.07	0.14	0.03	0.18	0.08	0.29	0.08	0.13	0.14
MnO	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.03	0.03	0.03	0.06	0.01	0.07	0.04	0.01	1.51
G.V.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Summe	99.48	99.21	99.00	98.94	98.26	98.22	99.63	99.66	99.82	98.92	98.55	96.98
V	< 1	6	6	23	19	9	32	14	32	6	1	4430 □
Cr	65	62	68	76	83	52	83	43	100	67	64	207
Co	7	7	7	13	11	8	13	9	15	9	7	59
Ni	51	50	34	48	39	38	48	24	49	38	36	59
Cu	34	36	28	41	42	22	34	10	51	32	43	59
Zn	104	92	127	101	110	82	115	79	115	88	111	1387 □
Rb	701 □	629 □	490	318	346	558	339	416	249	409	757 □	55
Sr	56	41	31	35	171	< 1	107	73	162	39	9	< 1
Y	129	117	112	58	72	126	84	82	59	107	155	2
Zr	82	67	112	90	226	103	233	114	226	139	73	< 1
Sb	< 1	< 1	15	17	< 1	< 1	21	60	3	< 1	12	91
Ba	762	2398 □	1553 □	778	4063 □	597	2054 □	3217 □	1478 □	437	735	609
Pb	46	101	228	237	94	51	111	427	131	43	25	508 □
CASTEL DI PIETRA												
	77078	77079	77080	77081	709053	709057	709061	709066	709069	709072	709075	709076
SiO ₂	40.72	35.96	70.59	72.29	65.64	65.11	88.05	67.06	65.82	64.66	65.66	64.67
Al ₂ O ₃	< 0.01	< 0.01	17.03	16.83	15.32	16.19	< 0.01	14.68	15.34	14.32	14.94	15.52
Fe ₂ O ₃	3.39	2.54	0.01	0.01	4.22	3.73	5.59	3.28	3.53	1.83	3.58	3.04
MgO	19.60	26.26	1.02	0.95	2.25	1.83	1.44	1.21	1.06	1.31	1.35	1.83
CaO	31.96	29.81	2.43	0.68	0.66	0.87	4.63	1.65	2.00	1.68	1.88	1.72
Na ₂ O	< 0.01	< 0.01	2.92	1.47	2.28	2.40	4.72	3.32	3.52	1.59	3.07	1.22
K ₂ O	1.14	0.81	5.45	7.70	7.94	8.00	0.74	5.43	5.53	9.19	5.59	8.80
TiO ₂	< 0.01	< 0.01	0.20	0.19	0.55	0.64	0.12	0.50	0.53	0.45	0.51	0.46
P ₂ O ₅	< 0.01	< 0.01	0.14	0.11	0.50	0.48	0.50	0.51	0.48	0.49	0.53	0.54
MnO	3.09	4.98	0.02	< 0.01	0.03	0.04	0.12	0.03	0.04	0.02	0.03	0.05
G.V.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Summe	99.90	100.36	99.80	100.22	99.93	99.29	105.91	97.67	97.85	95.94	97.14	97.85
V	< 1	< 1	< 1	< 1	57	34	10	48	46	35	34	27
Cr	52	30	65	61	12	27	< 1	2	15	8	54	39
Co	6	5	5	5	15	11	16	12	13	5	13	9
Ni	47	18	36	38	15	18	4	10	4	4	66	29
Cu	36	8	36	16	8	16	6671 □	22	31	23	21	8
Zn	352 □	588 □	47	109	89	96	1122 □	141	102	119	124	69
Rb	41	33	419	570	354	417	24	355	345	481	404	430
Sr	239	95	370	283	236	158	< 1	134	144	222	107	184
Y	< 1	< 1	80	106	55	70	< 1	68	74	91	70	73
Zr	49	< 1	287	249	213	208	3	200	195	229	185	177
Sb	27	13	< 1	37	2	< 1	21	< 1	< 1	< 1	< 1	33
Ba	281	25	1234	1390	4827 □	4759 □	73	1254	1343	2846 □	1414	5514 □
Pb	175	76	35	48	56	118	566 □	34	53	34	52	179

	709078	709081	709084	709086	709088	709091	709092	709093	709096	709115	709116	709119
SiO ₂	66.12	68.41	67.52	67.42	66.10	89.00	68.33	69.94	64.00	65.63	66.11	65.42
Al ₂ O ₃	13.64	15.18	14.06	14.40	15.23	< 0.01	7.11	14.10	18.14	15.01	16.47	15.38
Fe ₂ O ₃	2.86	3.22	3.31	2.88	3.26	3.57	7.15	1.90	3.79	3.16	3.26	3.28
MgO	1.13	1.22	1.22	0.97	1.40	0.62	8.40	0.78	2.42	0.93	1.19	0.93
CaO	1.38	1.88	1.56	1.96	1.38	0.91	6.40	1.36	0.90	1.69	1.13	2.05
Na ₂ O	1.11	2.97	2.52	3.19	2.12	2.68	3.95	2.78	2.13	3.52	3.59	4.51
K ₂ O	8.59	4.82	5.76	5.50	6.37	0.70	1.12	5.86	4.35	5.42	5.55	4.85
TiO ₂	0.42	0.45	0.47	0.42	0.48	0.73	0.11	0.26	0.51	0.45	0.40	0.45
P ₂ O ₅	0.52	0.50	0.52	0.48	0.47	0.41	0.47	0.42	0.47	0.45	0.38	0.44
MnO	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	< 0.01	0.40	0.02	0.07	0.03	0.04	0.04
G.V.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Summe	95.89	98.68	96.97	97.24	96.84	98.62	103.44	97.42	96.78	96.29	98.12	97.35
V	29	34	36	24	29	9	1	16	60	60	42	24
Cr	40	25	18	57	74	11	< 1	17	26	10	20	21
Co	9	12	13	10	12	18	35	7	17	12	12	13
Ni	23	4	37	50	71	4	4	36	4	22	12	14
Cu	24	10	31	16	42	2015 □	22	35	29	37	45	22
Zn	127	137	173	130	160	3013 □	1235 □	180	312 □	162	106	135
Rb	464	360	374	365	452	24	59	395	388	365	369	326
Sr	115	118	112	128	91	< 1	< 1	172	< 1	138	127	177
Y	92	62	68	64	82	< 1	12	71	78	62	65	60
Zr	179	172	191	179	192	3	3	143	144	152	128	178
Sb	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	14	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ba	2313 □	874	1200	1414	1761 □	220	160	2022 □	959	1897 □	2012 □	1319
Pb	179	60	68	48	319	184	749 □	87	319	46	23	93
MTE.CAPANNE												
	709121	709123	77012	77013	77014	77015	77017	77019	77022	77023	77024	77025
SiO ₂	67.50	65.84	63.99	67.61	70.33	72.28	64.89	70.67	68.20	68.08	66.66	67.79
Al ₂ O ₃	14.49	15.42	17.82	16.20	14.74	13.12	15.20	16.03	16.24	16.08	16.13	16.51
Fe ₂ O ₃	3.10	3.39	3.90	3.15	0.66	1.96	3.82	2.83	2.89	3.13	3.02	3.13
MgO	1.21	1.09	1.67	1.53	0.39	0.66	1.41	1.66	1.22	1.56	1.33	1.48
CaO	2.02	2.15	2.65	2.73	0.62	1.34	2.28	2.11	2.52	2.67	2.35	2.68
Na ₂ O	3.64	4.32	6.10	4.66	7.61	6.39	7.39	3.85	3.59	4.10	7.13	4.08
K ₂ O	4.29	4.43	4.19	4.40	6.17	4.48	4.52	3.93	4.27	4.46	3.93	4.06
TiO ₂	0.44	0.48	0.50	0.45	0.08	0.26	0.47	0.39	0.42	0.49	0.41	0.44
P ₂ O ₅	0.45	0.39	0.23	0.27	0.11	0.13	0.20	0.19	0.14	0.13	0.08	0.12
MnO	0.03	0.04	0.09	0.06	0.05	0.07	0.09	0.06	0.06	0.06	0.08	0.06
G.V.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Summe	97.17	97.55	101.14	101.06	100.76	100.69	100.27	101.72	99.55	100.76	101.12	100.35
V	51	40	16	16	< 1	3	6	13	13	16	9	17
Cr	37	22	91	75	77	79	100	69	76	62	79	81
Co	13	14	11	11	6	8	11	10	10	11	10	11
Ni	39	14	42	56	62	44	26	34	47	34	23	41
Cu	41	16	36	47	51	38	25	28	34	43	26	43
Zn	148	120	90	115	57	71	64	95	97	113	87	133
Rb	312	320	291	305	374	389	307	337	298	264	315	257
Sr	157	154	209	203	25	78	203	141	176	221	143	188
Y	58	58	55	59	78	96	58	78	60	49	58	50
Zr	165	158	186	190	83	120	192	167	194	212	177	193
Sb	9	< 1	10	24	< 1	< 1	< 1	< 1	7	< 1	< 1	< 1
Ba	1250	1507 □	2403 □	1697 □	366	660	2549 □	621	1243	1335	871	1411
Pb	75	80	44	44	68	61	51	49	45	28	39	37

	77026	77029	77030	77032	77033	77201	77202	77203	77204	77205	77206	77207
Si ₂ O ₃	67.02	69.47	67.95	71.32	68.06	69.36	65.40	64.97	61.12	67.01	64.87	63.30
Al ₂ O ₃	17.23	16.53	16.75	16.50	16.47	16.13	16.02	15.76	18.50	15.86	17.69	16.37
Fe ₂ O ₃	3.11	2.43	2.66	0.71	3.06	2.60	3.22	4.53	5.63	3.05	3.07	4.01
MgO	1.31	0.89	1.19	0.04	1.45	1.03	0.94	1.25	1.06	0.85	0.83	1.07
CaO	2.51	1.64	2.37	0.23	2.51	2.12	2.57	2.79	2.67	2.18	2.64	3.24
Na ₂ O	4.08	4.30	4.60	6.46	3.60	3.43	5.78	7.48	5.73	4.64	6.60	5.58
K ₂ O	3.70	2.60	4.20	4.68	4.29	3.85	3.65	3.50	3.37	4.56	3.68	3.75
TiO ₂	0.39	0.32	0.35	0.09	0.40	0.34	0.41	0.59	0.88	0.39	0.34	0.53
P ₂ O ₃	0.15	0.07	0.13	< 0.01	0.12	0.13	0.13	0.19	0.24	0.17	0.12	0.19
MnO	0.05	0.08	0.06	0.04	0.06	0.07	0.08	0.11	0.08	0.77	0.08	0.11
G.V.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.44	0.74	0.62	1.54	0.88	1.07	0.56
Summe	99.53	98.33	100.30	100.07	100.02	99.50	98.94	101.79	100.82	100.36	100.99	99.25

V	17	4	20	3	17	15	9	20	31	4	19	11
Cr	69	93	56	53	65	102	36	17	10	40	32	29
Co	11	10	10	6	11	4	5	6	9	4	4	5
Ni	47	48	38	11	37	5	11	11	14	11	12	9
Cu	23	29	22	130	32	5621 □	33	118 □	100 □	40	18	12
Zn	111	92	81	60	87	624 □	94	150	100	114	119	72
Rb	282	215	292	375	293	470	468	387	377	518	459	384
Sr	189	167	202	52	212	84	107	117	106	68	98	114
Y	59	51	59	80	65	52	63	52	64	67	60	42
Zr	219	207	185	138	200	166	195	219	275	178	219	168
Sb	< 1	5	< 1	< 1	20	21	16	8	6	4	< 1	16
Ba	1153	1194	1526 □	622	1596 □	857	1277	1063	2083 □	617	1035	1404
Pb	49	37	47	97	38	57	28	40	3	32	60	24

MTE. CAPANNE-
GANGGESTEINE

	77208	77209	77210	77211	77212	77213	77214	77215	77216	77217	77230	77231
SiO ₂	63.98	65.77	65.64	65.46	65.11	66.00	65.62	64.38	66.03	64.75	73.15	75.10
Al ₂ O ₃	16.58	17.96	15.68	16.80	16.15	14.98	16.43	15.22	18.63	15.32	15.54	14.59
Fe ₂ O ₃	4.08	4.43	4.10	3.13	4.42	4.56	3.74	4.58	3.69	4.50	1.32	0.29
MgO	1.22	1.20	1.37	0.82	1.53	1.95	1.61	1.71	1.29	1.71	0.54	0.10
CaO	2.86	1.25	2.68	2.49	3.06	2.67	2.82	2.85	2.24	2.96	1.18	0.20
Na ₂ O	6.57	3.60	5.35	5.99	5.24	3.67	4.67	5.67	5.51	5.09	4.46	8.94
K ₂ O	3.56	4.08	3.95	3.96	3.89	4.52	4.15	4.12	3.50	4.12	3.74	3.13
TiO ₂	0.52	0.56	0.57	0.43	0.73	0.61	0.48	0.62	0.46	0.58	0.16	< 0.01
P ₂ O ₅	0.18	0.12	0.19	0.12	0.24	0.23	0.17	0.15	0.07	0.20	< 0.01	< 0.01
MnO	0.10	0.07	0.09	0.10	0.10	0.10	0.88	0.10	0.08	0.09	0.06	0.06
G.V.	0.07	2.27	0.40	0.54	0.51	0.50	0.58	0.47	1.11	0.29	0.87	0.48
Summe	99.72	101.31	100.02	99.84	100.98	99.79	101.15	99.87	102.61	100.42	101.02	102.91

V	18	34	9	9	25	20	11	25	12	26	3	5
Cr	40	23	5	32	95	57	48	33	49	64	27	34
Co	5	6	5	4	3	5	5	5	6	7	3	3
Ni	12	11	8	9	5	14	12	12	16	17	8	9
Cu	19	17	33	12	1283 □	19	29	14	106	23	19	25
Zn	91	104	112	101	568 □	95	139	73	150	122	102	103
Rb	410	419	425	527	1059 □	404	445	388	320	385	567	809 □
Sr	110	136	112	97	58	112	113	115	113	124	62	41
Y	54	66	58	58	75	60	52	51	95	48	82	93
Zr	188	244	219	211	217	191	182	205	208	219	112	68
Sb	< 1	< 1	13	< 1	6	< 1	11	< 1	< 1	12	< 1	44
Ba	1022	1521 □	1063	1622 □	1475 □	1224	1594 □	1312	933	1531 □	860	421
Pb	33	47	30	46	151	30	41	30	41	31	49	34

	77232	77233	77234	77235	77236	77237	77238	77239	77240	77241	77242	77018
SiO ₂	78.62	72.38	70.46	70.42	76.00	72.51	67.23	72.01	72.06	70.85	64.22	78.13
Al ₂ O ₃	14.54	15.72	16.74	18.18	14.30	15.77	16.23	17.19	15.49	15.62	18.74	14.33
Fe ₂ O ₃	0.14	0.49	2.16	0.16	0.21	1.00	4.20	0.36	0.46	1.08	2.89	0.29
MgO	0.05	0.25	0.74	0.24	0.03	0.50	1.73	0.09	0.32	0.19	1.26	0.23
CaO	0.18	1.83	1.69	0.57	0.31	0.54	2.39	0.76	2.64	1.12	3.27	0.37
Na ₂ O	4.54	10.43	3.42	13.37	4.79	2.75	5.78	6.11	5.19	6.91	6.49	3.70
K ₂ O	3.84	2.00	3.22	3.59	4.24	5.63	3.59	3.86	2.89	4.04	2.81	4.10
TiO ₂	0.06	0.08	0.27	0.01	0.01	0.12	0.44	0.04	0.07	0.13	0.47	0.05
P ₂ O ₅	0.07	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.16	0.03	0.04	< 0.01	0.12	0.07
MnO	0.02	0.09	0.06	0.04	0.03	0.04	0.06	0.05	0.33	0.08	0.07	0.03
G.V.	0.58	0.60	1.31	0.47	0.31	0.44	1.25	0.80	0.16	0.53	3.05	n.b.
Summe	102.64	103.90	100.01	107.06	101.24	99.31	103.06	101.30	99.65	100.55	103.39	101.30
V	3	3	12	5	3	< 1	9	7	1	1	10	< 1
Cr	49	35	110	37	50	70	17	29	1	22	26	45
Co	3	4	4	3	3	3	9	3	4	3	5	6
Ni	12	10	21	9	10	11	9	8	8	8	10	32
Cu	31	61	31	31	24	9	63	14	42	12	16	33
Zn	166	55	134	83	108	128	122	109	84	136	52	86
Rb	607 □	145	324	777 □	705 □	1111 □	465	906 □	270	896 □	263	573 □
Sr	39	77	70	47	33	36	134	38	87	39	461	6
Y	109	33	53	97	115	45	50	129	40	108	42	130
Zr	79	144	175	105	66	45	211	91	83	79	253	179
Sb	< 1	12	23	15	26	20	< 1	< 1	9	23	25	30
Ba	113	6	662	329	308	694	1827 □	191	413	< 1	2018 □	305
Pb	69	23	55	20	40	73	21	20	36	58	48	94

ROCCASTRADA

	77020	77027	77031	77218	77219	77093	77094	77095	77096	77097	77098	77099
SiO ₂	62.16	70.51	67.94	72.42	68.36	73.98	73.32	72.34	73.73	73.79	77.44	74.81
Al ₂ O ₃	19.56	17.36	16.33	15.70	18.61	14.64	15.24	17.51	14.63	14.71	13.76	14.46
Fe ₂ O ₃	5.81	2.35	2.84	1.85	2.58	1.95	1.98	1.42	1.98	2.28	1.02	1.84
MgO	2.75	1.13	1.02	0.38	0.88	0.23	0.23	0.43	0.39	0.36	0.32	0.35
CaO	2.21	0.75	2.05	0.71	0.32	0.53	0.22	< 0.01	0.67	0.59	0.65	0.55
Na ₂ O	2.03	5.03	4.75	4.18	6.64	1.95	2.92	2.33	3.24	2.14	2.37	2.49
K ₂ O	4.82	4.17	3.93	4.13	3.73	4.74	4.69	3.97	4.32	4.49	4.48	4.61
TiO ₂	0.62	0.33	0.37	0.22	0.34	0.17	0.17	0.20	0.16	0.19	0.15	0.15
P ₂ O ₅	0.20	< 0.01	0.13	0.04	0.02	0.05	0.04	< 0.01	0.04	0.03	0.04	0.04
MnO	0.06	0.04	0.06	0.03	0.05	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	< 0.01	0.01
G.V.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Summe	100.22	101.67	99.42	99.66	101.53	98.25	98.82	98.22	99.17	98.59	100.23	99.31
V	52	8	14	5	11	2	7	5	6	5	8	11
Cr	87	79	79	51	35	78	68	69	63	75	51	55
Co	17	10	10	4	3	9	9	8	9	10	7	9
Ni	53	24	34	11	10	58	29	36	37	63	43	36
Cu	36	18	29	12	9	58	22	25	23	34	37	25
Zn	91	109	78	77	111	91	75	54	65	97	86	78
Rb	227	58	288	458	564	425	408	408	501	412	510	493
Sr	82	123	211	81	176	58	35	16	26	49	37	29
Y	45	100	55	65	62	101	110	112	106	99	109	112
Zr	143	138	219	162	196	125	146	181	121	136	141	120
Sb	6	< 1	3	8	13	11	< 1	29	2	< 1	< 1	< 1
Ba	1208	535	1730	914	795	374	511	855	331	696	317	64
Pb	31	479	88	36	83	50	58	56	59	54	59	117

SAN VINCENZO

	77100	77101	77102	77103	77060	77061	77062	77063	77064	77065	77066	77067
SiO ₂	74.34	75.19	75.93	76.09	69.76	72.51	70.17	71.10	72.90	70.66	69.47	71.84
Al ₂ O ₃	14.69	14.21	14.13	14.07	16.91	14.86	14.84	14.88	15.28	15.60	16.24	15.46
Fe ₂ O ₃	2.06	1.76	1.59	1.62	2.07	1.87	3.14	3.09	1.63	2.54	3.11	2.37
MgO	0.34	0.38	0.48	0.42	0.32	0.74	0.85	0.89	0.73	0.88	1.43	0.94
CaO	0.39	0.75	0.69	0.62	0.72	1.49	1.51	1.24	1.44	1.73	2.02	1.47
Na ₂ O	2.31	2.23	2.05	2.14	2.51	3.25	4.30	3.15	2.41	3.10	2.09	2.28
K ₂ O	4.69	4.51	4.61	4.59	4.58	4.85	4.73	4.68	4.58	4.36	4.49	4.59
TiO ₂	0.20	0.14	0.13	0.12	0.21	0.27	0.32	0.29	0.25	0.29	0.34	0.26
P ₂ O ₅	0.06	0.09	0.06	0.08	0.07	0.09	0.09	0.08	0.09	0.07	0.14	0.11
MnO	0.01	0.01	0.01	< 0.01	0.02	< 0.01	0.01	< 0.01	< 0.01	0.02	0.02	0.02
G.V.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Summe	99.09	99.27	99.68	99.75	97.17	99.93	99.96	99.40	99.31	99.25	99.35	99.34

V	7	8	8	8	7	14	13	25	4	11	10	14
Cr	80	63	55	53	75	60	69	60	70	77	72	59
Co	9	8	8	8	10	9	10	11	8	10	11	9
Ni	64	41	35	33	46	51	34	46	37	42	16	36
Cu	41	32	28	38	29	36	27	33	23	29	13	37
Zn	84	91	110	99	99	89	93	92	77	92	74	102
Rb	429	489	516	495	394	413	418	437	378	336	317	354
Sr	34	34	27	28	94	217	208	170	186	251	305	199
Y	93	116	125	117	70	85	90	98	74	72	63	77
Zr	138	133	151	137	186	229	220	201	206	239	252	211
Sb	7	7	< 1	< 1	< 1	36	26	< 1	< 1	< 1	< 1	16
Ba	678	354	547	279	1131	1248	1307	1287	1080	1231	1719	1324
Pb	55	105	113	116	43	69	76	81	65	82	74	93

MITTELEBA
PORPHYR

	77068	77069	77070	77071	77072	77073	77074	77075	77076	77250	77251	77252
SiO ₂	70.56	67.92	69.79	69.73	70.97	69.04	67.94	62.16	62.53	68.84	66.35	60.23
Al ₂ O ₃	15.76	15.47	15.28	15.49	15.51	15.35	15.85	20.76	20.63	17.66	18.39	21.08
Fe ₂ O ₃	2.40	3.35	2.39	2.88	2.47	3.35	3.20	3.32	3.15	2.90	3.51	7.32
MgO	0.80	0.48	0.51	0.55	0.71	1.33	0.77	1.05	1.05	0.90	0.82	1.86
CaO	1.55	1.63	1.50	1.46	1.57	2.63	1.74	2.69	2.52	0.17	0.55	0.86
Na ₂ O	3.10	4.88	4.25	3.31	3.45	2.47	4.76	2.60	3.28	4.86	4.53	6.13
K ₂ O	4.58	4.30	4.52	4.35	4.18	4.24	4.24	3.28	3.27	5.07	4.91	3.43
TiO ₂	0.28	0.41	0.03	0.35	0.30	0.45	0.37	0.35	0.34	0.36	0.34	1.37
P ₂ O ₅	0.12	0.06	0.14	0.12	0.09	0.19	0.07	0.18	0.17	0.10	0.15	0.30
MnO	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.03	0.03	0.04	0.06	0.03	0.06	0.11
G.V.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2.03	n.b.	2.32
Summe	99.17	98.52	98.44	98.26	99.26	99.08	98.97	96.46	97.00	102.92	99.61	105.01

V	7	11	8	12	8	10	9	20	20	9	12	79
Cr	81	82	56	76	75	97	81	73	68	52	36	38
Co	10	11	9	10	9	10	11	11	10	3	3	7
Ni	35	38	27	52	37	54	33	45	40	11	10	24
Cu	31	28	7	31	27	22	26	27	23	8	12	27
Zn	103	73	67	68	106	108	96	107	113	137	116	51
Rb	341	306	365	342	348	302	338	239	246	684 □	661 □	608 □
Sr	186	215	118	171	196	393	183	160	159	198	78	82
Y	81	60	73	69	70	96	65	37	42	83	84	73
Zr	218	242	189	216	209	273	203	232	228	229	178	245
Sb	< 1	< 1	< 1	< 1	43	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	12	13
Ba	1125	1278	1084	1303	856	1438 □	1379	1210	1185	1304	996	800
Pb	84	64	60	70	118	98	89	70	65	144	105	234

V	5	3	1	9	15	8	7	14	4	8	4	8
Cr	18	48	12	59	24	69	62	25	45	57	20	40
Co	3	3	3	4	4	4	4	6	3	3	3	3
Ni	8	10	7	11	8	12	11	11	10	11	8	11
Cu	18	20	16	16	7	13	17	40	15	18	11	18
Zn	40	95	138	126	87	138	172	139	103	122	115	110
Rb	725	567	680	561	617	522	688	473	549	719	773	518
Sr	66	41	98	75	75	72	63	58	60	53	95	74
Y	74	84	75	65	73	65	75	58	67	80	85	62
Zr	199	82	211	172	189	189	188	250	174	171	188	172
Sb	5	< 1	< 1	< 1	21	28	11	13	< 1	< 1	21	6
Ba	303	571	1499	818	1284	934	1314	2351	1107	1320	1245	1251
Pb	101	44	64	39	41	57	42	41	46	45	111	47

MTE.AMIATA

	77265	770034	770035	770036	770037	77104	77105	77106	77107	77108	77109	77110
SiO ₂	74.35	73.04	66.55	69.54	71.21	66.24	64.18	63.43	60.74	65.27	67.59	65.03
Al ₂ O ₃	15.11	17.06	18.34	18.17	17.61	16.76	18.21	19.78	19.57	16.73	15.24	17.62
Fe ₂ O ₃	0.10	< 0.01	2.53	1.90	< 0.01	3.02	3.68	3.44	4.11	3.59	3.13	3.21
MgO	0.25	< 0.01	0.58	0.90	< 0.01	0.91	1.21	1.03	1.37	1.31	1.08	1.02
CaO	0.65	0.03	0.49	0.57	0.11	2.71	2.40	1.83	3.49	3.21	2.74	2.49
Na ₂ O	7.14	5.72	6.23	4.89	8.85	1.45	2.38	2.13	2.77	1.17	1.49	1.21
K ₂ O	4.32	4.03	5.07	4.26	3.93	5.20	5.10	4.78	4.83	5.20	5.48	5.31
TiO ₂	0.06	< 0.01	0.26	0.24	< 0.01	0.34	0.40	0.42	0.44	0.40	0.45	0.36
P ₂ O ₅	0.05	< 0.01	0.03	0.04	< 0.01	0.15	0.20	0.13	0.19	0.18	0.20	0.15
MnO	0.07	0.06	0.05	0.04	0.06	0.02	0.04	0.03	0.06	0.03	0.03	0.03
G.V.	1.78	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Summe	103.79	99.94	100.13	100.55	101.71	96.80	97.80	97.00	97.57	97.09	97.43	96.43
V	3	< 1	10	1	< 1	24	21	18	21	17	29	20
Cr	70	54	63	81	34	71	86	81	88	77	64	74
Co	2	6	9	9	5	11	12	11	13	12	11	12
Ni	5	40	12	47	< 1	27	57	39	43	27	40	19
Cu	327 □	40	21	26	8	18	38	28	25	18	32	20
Zn	146	112	77	163	43	60	86	67	65	64	68	52
Rb	939 □	734 □	319	371	686 □	373	364	367	295	345	393	322
Sr	27	< 1	162	196	< 1	386	349	352	528	439	372	397
Y	89	182	51	63	167	88	87	89	77	85	95	78
Zr	89	94	194	200	102	331	325	365	374	356	318	300
Sb	5	< 1	< 1	20	< 1	3	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ba	194	85	1489 □	1000	< 1	1869 □	2040 □	2010 □	2814 □	1867 □	1639 □	2339 □
Pb	117	46	253	67	43	130	145	158	132	111	94	105

	77111	77112	77113	77114	77115	77116	77117	77118	77119	77120	77121	77122
SiO ₂	63.19	63.34	64.06	60.81	65.37	62.95	62.65	62.27	65.17	61.57	63.28	64.06
Al ₂ O ₃	17.95	17.74	18.17	20.75	17.61	19.45	17.62	17.92	17.03	17.15	16.88	17.81
Fe ₂ O ₃	3.54	4.74	3.56	3.94	3.10	3.26	3.99	4.32	3.47	5.19	4.66	3.55
MgO	1.19	1.44	1.03	1.25	0.65	0.79	1.60	1.38	1.43	2.31	1.75	1.07
CaO	2.68	2.57	2.33	2.37	1.93	1.93	3.92	3.53	3.34	4.60	3.73	2.66
Na ₂ O	3.82	0.84	2.06	1.76	2.29	3.32	2.17	2.31	1.24	1.76	1.59	2.29
K ₂ O	5.31	5.61	5.22	4.97	5.52	4.76	5.00	5.10	5.07	5.34	5.31	5.34
TiO ₂	0.45	0.48	0.42	0.46	0.37	0.35	0.43	0.44	0.40	0.50	0.51	0.43
P ₂ O ₅	0.44	0.21	0.18	0.16	0.15	0.11	0.21	0.20	0.17	0.24	0.21	0.16
MnO	0.05	0.05	0.04	0.06	0.03	0.05	0.05	0.05	0.03	0.07	0.06	0.04
G. V.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Summe	98.62	97.02	97.07	96.53	97.02	96.97	97.64	97.52	97.35	98.73	97.98	97.41
V	31	25	32	31	10	17	20	29	20	25	26	17
Cr	64	91	73	69	77	64	93	79	73	101	95	88
Co	12	14	13	14	12	11	13	14	12	16	14	13
Ni	26	55	37	32	25	34	50	40	35	52	46	36
Cu	31	34	23	17	15	29	40	34	36	47	32	25
Zn	57	69	57	58	43	51	77	53	61	73	56	59
Rb	251	347	277	243	361	240	321	296	338	289	305	338
Sr	409	346	350	392	329	554	498	442	425	517	397	370
Y	49	79	65	59	92	49	78	71	82	68	75	87
Zr	340	304	305	342	281	401	358	320	332	319	319	335
Sb	< 1	24	22	< 1	13	< 1	< 1	5	14	<	< 1	< 1
Ba	1678 □	1667 □	1661 □	2090 □	1642 □	2147 □	2144 □	2360 □	2212 □	2297 □	1829 □	1693 □
Pb	117	64	112	128	131	100	106	141	117	86	98	154

RADICOFANI

	77123	77124	77125	77126	77127	77128	77129	77130
SiO ₂	67.93	66.20	52.89	52.34	54.67	55.61	56.25	52.50
Al ₂ O ₃	15.97	17.52	17.25	17.33	14.65	14.28	13.43	16.81
Fe ₂ O ₃	3.14	3.00	7.50	7.81	7.64	7.18	7.49	7.71
MgO	0.81	1.00	7.54	8.63	8.41	8.13	9.07	9.22
CaO	1.92	2.08	8.17	6.84	7.69	8.10	6.39	7.94
Na ₂ O	1.29	1.93	2.51	1.92	2.39	1.29	1.05	2.14
K ₂ O	5.66	5.37	3.33	3.53	3.30	3.37	4.99	3.29
TiO ₂	0.36	0.39	0.96	0.93	0.91	0.74	1.03	0.88
P ₂ O ₅	0.13	0.20	0.35	0.40	0.30	0.26	0.44	0.39
MnO	0.03	0.03	0.10	0.09	0.09	0.13	0.07	0.10
G. V.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Summe	97.24	97.72	100.60	99.82	100.05	99.09	100.21	100.98
V	17	11	7	8	9	3	14	19
Cr	76	80	189	174	181	191	167	162
Co	12	11	20	19	19	19	19	19
Ni	50	43	131	124	162	137	182 □	152
Cu	30	26	51	63	67	49	46	56
Zn	60	39	71	67	76	58	61	73
Rb	380	361	166	175	167	199	292	149
Sr	389	359	292	258	278	286	317	281
Y	91	79	29	33	31	39	57	26
Zr	324	320	262	231	232	271	360	235
Sb	4	< 1	< 1	< 1	< 1	20	< 1	< 1
Ba	1957 □	1720 □	1675 □	2042 □	1781 □	2041 □	2064 □	1948 □
Pb	78	118	< 1	49	33	29	39	31

ORCIATICO

MONTECATINI V.C.

	77001	77002	77003	77004	77005	77006	77007	77008	77009	77010	77011
SiO ₂	59.51	60.98	60.79	60.72	61.37	56.43	56.54	60.46	56.29	58.79	57.58
Al ₂ O ₃	12.81	12.88	11.78	12.44	12.15	12.53	12.34	13.91	12.99	13.43	13.17
Fe ₂ O ₃	5.97	5.52	5.86	5.85	5.38	6.34	6.79	6.69	6.49	7.07	7.45
MgO	4.05	4.70	6.56	5.00	6.03	6.76	7.36	4.84	6.67	5.18	5.23
CaO	5.07	4.60	4.08	5.09	3.88	3.70	3.77	4.13	3.05	5.03	5.13
Na ₂ O	3.95	3.99	3.32	3.32	8.21	5.18	4.98	3.32	4.59	3.55	3.52
K ₂ O	7.59	6.89	7.49	8.01	2.89	7.00	7.62	6.86	7.26	6.95	7.12
TiO ₂	0.95	0.93	0.75	0.92	0.90	0.73	0.77	0.97	0.78	0.96	0.97
P ₂ O ₅	0.58	0.54	0.37	0.62	0.45	0.64	0.73	0.89	0.73	0.86	0.91
MnO	0.06	0.05	0.10	0.05	0.11	0.09	0.01	0.04	0.09	0.07	0.09
G. V.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Summe	100.54	101.08	101.10	102.02	101.37	99.40	100.91	102.11	98.94	101.89	101.17
V	5	4	7	7	< 1	20	15	11	17	24	10
Cr	184	180	166	171	201	157	171	187	188	162	182
Co	15	14	15	14	15	16	16	17	17	17	17
Ni	285 □	289 □	209 □	274 □	265 □	122	141	160	161	149	149
Cu	77	64	48	53	46	60	48	40	32	44	61
Zn	66	73	58	58	44	78	77	53	54	76	76
Rb	484	484	480	517	443	625 □	630 □	567	644 □	634 □	606 □
Sr	541	485	507	569	643	357	383	376	386	371	340
Y	98	98	96	107	94	133	132	123	132	130	129
Zr	751	667	702	723	840	455	462	456	467	409	436
Sb	4	14	< 1	13	< 1	28	< 1	< 1	< 1	< 1	22
Ba	3346 □	3378 □	3846 □	3882 □	4672 □	3733 □	3627 □	4114 □	4083 □	3962 □	3192 □
Pb	36	27	46	39	42	15	16	14	29	23	18

	71002	71023	71040	71051	71060	71063	72004	72005	72007	72015	72018	72019
SiO ₂	45.23	46.61	61.35	65.78	48.39	48.20	63.07	66.16	56.98	58.85	67.98	65.66
Al ₂ O ₃	0.91	10.10	20.36	18.34	1.15	11.97	19.48	16.85	20.69	18.98	17.68	18.40
Fe ₂ O ₃	18.38	17.09	7.24	3.40	15.15	14.44	7.37	5.58	8.61	7.75	4.31	5.26
MgO	8.02	7.05	3.58	2.07	14.13	9.79	4.14	3.14	4.97	4.56	2.38	3.04
CaO	12.03	2.22	0.91	1.90	15.58	12.76	0.95	3.38	3.61	4.63	1.22	1.52
Na ₂ O	12.00	12.98	2.00	3.54	2.90	1.96	1.03	2.17	0.90	0.80	0.87	1.37
K ₂ O	0.90	0.56	4.00	5.64	0.91	0.77	3.94	2.67	3.88	3.09	3.88	4.13
TiO ₂	0.27	0.36	0.83	0.86	0.03	0.57	0.90	0.74	1.34	0.60	0.74	0.74
P ₂ O ₅	2.40	2.86	0.22	0.24	0.53	0.64	0.21	0.23	0.27	0.17	0.12	0.17
MnO	0.48	0.17	0.11	0.05	0.53	0.35	0.08	0.18	0.16	0.17	0.05	0.09
G. V.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Summe	100.62	100.00	100.60	101.82	94.30	101.45	101.17	101.10	101.41	99.60	99.23	100.38
V	<1	364 □	84	25	69	173	112	22	142	73	37	55
Cr	322 □	> 300 □	> 300 □	> 300 □	114	> 300 □	101	> 300 □	2601 □	89	> 300 □	> 300 □
Co	> 50 □	<1	26	6	42	19	21	10	18	2	9	> 50 □
Ni	84	29	13	7	16	10	43	7	33	28	7	7
Cu	> 80 □	> 80 □	> 80 □	49	9	11	62	286 □	71	61	> 80 □	> 80 □
Zn	> 300 □	62	106	55	46	25	69	77	124	70	56	> 300 □
Rb	7	■	142	265	10	7	207	131	163	154	207	8
Sr	103	78	172	234	90	778	45	61	80	89	39	> 1200 □
Y	<1	62	29	57	<1	<1	50	35	24	14	46	89
Zr	32	32	157	269	3	260	115	157	136	56	252	172
Sb	160	25	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ba	<1	<1	3281 □	3501 □	<1	<1	1771 □	1041	1689 □	903	1835 □	1812 □
Pb	3	5	8	5	4	5	9	10	32	94	14	> 500 □
	72022	72024	72028	72029	72030	72033	72050	72053	72057	72059	72061	72064
SiO ₂	63.97	59.59	59.19	63.41	55.48	64.97	74.93	53.04	53.06	61.70	65.91	54.42
Al ₂ O ₃	18.62	19.91	20.43	16.36	21.52	6.27	11.44	20.28	21.61	17.06	17.52	19.53
Fe ₂ O ₃	4.55	5.82	7.29	6.34	7.22	8.40	3.79	9.68	8.27	6.45	5.60	8.67
MgO	2.57	2.93	4.35	3.69	3.84	5.58	2.72	5.75	4.49	3.18	2.79	4.32
CaO	1.72	2.98	2.04	4.52	1.99	8.40	2.79	5.61	1.28	1.72	1.63	2.95
Na ₂ O	0.78	0.70	0.55	0.65	0.74	3.33	1.57	2.89	1.56	2.14	2.87	1.83
K ₂ O	4.25	3.93	4.36	3.93	4.44	1.77	0.63	2.54	4.86	3.16	2.31	3.75
TiO ₂	0.66	0.73	0.85	0.51	0.80	0.18	0.28	0.83	0.90	0.73	0.62	0.92
P ₂ O ₅	0.19	0.14	0.19	0.15	0.16	0.28	0.17	0.38	0.28	0.32	0.92	0.33
MnO	0.07	0.11	0.09	0.17	0.11	0.41	0.14	0.31	0.12	0.08	0.10	0.19
G. V.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Summe	97.38	96.84	99.34	99.73	96.30	99.59	98.46	101.12	96.43	96.54	99.64	96.91
V	59	101	97	47	145	<1	<1	160	190	78	11	121
Cr	55	85	82	50	> 300 □	38	> 300 □	102	781 □	80	> 300 □	107
Co	159	10	16	14	51	> 50 □	11	32	28	22	16	44
Ni	12	37	25	17	12	6	6	40	75	32	6	40
Cu	99	34	16	12	37	> 80 □	7528 □	22	46	53	> 80 □	29
Zn	1560 □	48	126	82	249	> 300 □	1488 □	105	142	112	72	115
Rb	79	217	225	229	201	8	55	218	265	178	115	165
Sr	4486 □	134	93	121	145	> 1200 □	1471 □	122	78	78	106	165
Y	52	36	41	26	49	101	15	39	44	32	10	32
Zr	188	132	99	74	111	3	24	132	66	62	76	167
Sb	<1	3	<1	<1	<1	13	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ba	1364	3146 □	3039 □	2565 □	2909 □	138	380	1845 □	2007 □	1256	1169	1567 □
Pb	> 500 □	31	32	17	15	> 500 □	2297 □	■	22	16	3	6

	72068	72071	73036	73039	73040	73041	73061	73111	73117	73118	73128	73129
SiO ₂	57.29	61.77	66.29	43.33	53.06	63.61	45.00	82.99	87.44	77.09	92.63	94.41
Al ₂ O ₃	18.07	17.28	15.91	18.08	20.83	17.60	13.61	2.05	4.37	9.61	1.15	1.01
Fe ₂ O ₃	9.31	6.46	4.05	6.71	7.08	5.39	12.90	6.69	1.90	4.78	0.43	0.89
MgO	5.33	2.94	1.86	4.68	3.13	2.58	9.35	1.92	0.41	1.71	0.10	0.37
CaO	3.87	1.39	0.39	4.65	2.30	0.50	8.08	0.20	0.29	0.36	0.90	0.23
Na ₂ O	1.68	1.32	1.04	6.16	1.75	0.49	3.33	0.60	1.13	0.52	0.56	0.31
K ₂ O	2.45	3.94	5.51	6.57	7.06	4.88	0.59	0.14	1.20	2.14	0.71	0.61
TiO ₂	0.78	0.80	0.85	2.65	0.86	0.87	2.31	0.18	0.24	0.65	0.13	0.17
P ₂ O ₅	0.44	0.31	0.12	0.30	0.14	0.21	0.42	0.19	0.05	0.21	0.02	0.04
MnO	0.20	0.09	0.05	0.10	0.09	0.05	0.29	0.07	0.04	0.10	0.06	0.05
G.V.	n.b.	n.b.	4.22	6.66	4.18	4.57	3.29	3.34	1.69	2.43	1.22	1.09
Summe	99.42	96.30	100.29	99.90	100.48	100.75	99.17	98.37	98.76	99.60	97.91	99.18

V	185	84	64	979 □	134	105	597 □	27	8	66	4	< 1
Cr	87	91	53	816 □	79	68	379 □	57	44	74	28	26
Co	42	114 □	< 1	9	14	< 1	> 50 □	20	8	17	2	3
Ni	22	36	26	> 200 □	43	36	> 200 □	52	36	51	35	35
Cu	16	73	160 □	> 80 □	8	13	15	> 80 □	61	33	59	65
Zn	118	563 □	367 □	140	174	252	193	218	291 □	109	301 □	199
Rb	127	160	239	216	344	273	18	28	86	133	66	63
Sr	112	217	> 1200 □	111	74	266	623	7	11	< 1	22	14
Y	23	33	58	23	81	73	< 1	< 1	2	16	< 1	< 1
Zr	77	92	190	142	129	147	197	3	30	163	21	10
Sb	< 1	< 1	17	45	< 1	5	< 1	< 1	3	< 1	< 1	< 1
Ba	613	992	5585 □	> 1600 □	3426 □	2052 □	249	167	520	1159	488	600
Pb	17	115	> 500 □	> 500 □	76	7383 □	9	84	33	42	58	13

	73130	73131	73132	73158	73162	73167	73176	75046	75057	75061	75064	705067
SiO ₂	73.22	62.73	66.52	61.89	88.46	71.91	63.90	52.25	58.21	57.39	48.96	59.07
Al ₂ O ₃	12.28	12.70	15.83	17.60	4.22	11.72	18.03	18.64	17.62	19.03	25.42	11.49
Fe ₂ O ₃	4.39	8.56	5.82	5.92	0.97	4.34	6.06	7.55	5.09	6.03	6.83	11.26
MgO	1.42	2.02	2.43	1.71	0.26	1.58	2.34	4.25	1.97	2.54	3.14	3.36
CaO	0.34	2.08	0.47	0.79	0.89	2.36	0.85	4.45	4.84	2.16	1.32	8.51
Na ₂ O	0.31	1.28	1.15	0.84	0.86	2.15	0.23	0.91	0.63	2.72	1.84	1.15
K ₂ O	3.10	3.64	3.17	4.15	2.00	1.62	3.66	4.33	3.82	4.56	6.82	0.63
TiO ₂	0.75	0.83	0.86	0.93	0.30	0.81	0.78	0.77	1.81	0.87	0.85	0.54
P ₂ O ₅	0.13	0.25	0.15	0.15	0.10	0.27	0.19	0.23	0.28	0.19	0.03	0.45
MnO	0.05	0.08	0.08	0.06	0.05	0.07	0.03	0.16	0.11	0.08	0.30	0.22
G.V.	3.19	5.14	3.55	5.92	1.81	2.68	3.56	8.32	6.07	4.19	4.79	3.30
Summe	99.28	99.31	100.03	99.96	99.92	99.51	99.63	101.86	100.45	99.76	100.30	99.98

V	69	99	103	100	17	71	132	147	78	105	114	55
Cr	79	117	85	76	29	55	131	71	96	74	114	50
Co	12	20	20	18	< 1	15	24	30	13	19	18	45
Ni	43	71	57	35	47	46	80	42	53	43	75	21
Cu	66	70	76	31	50	22	43	8	13	23	10	8
Zn	123	88	92	68	174	130	115	148	62	95	81	129
Rb	172	145	156	202	139	95	202	232	201	196	314	39
Sr	26	586	21	56	52	101	30	180	120	198	84	596
Y	31	24	23	44	5	9	43	45	45	49	55	7
Zr	141	201	143	282	73	191	121	163	204	272	118	283
Sb	9	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	5
Ba	133	3559 □	1625 □	1948 □	1038	1298	2491 □	2577 □	1386	2931 □	3661 □	81
Pb	37	43	31	74	15	10	47	26	8	10	5	5

	75068	75072	75073	75075	75086	75101	75103	75117	75119	75124	75132	75144
SiO ₂	55.73	56.78	57.58	72.05	61.56	60.06	50.48	52.52	48.62	47.69	54.27	59.75
Al ₂ O ₃	20.64	18.08	18.06	10.60	16.23	14.46	19.18	8.89	4.02	4.72	7.55	6.38
Fe ₂ O ₃	7.54	6.89	6.97	4.31	5.74	6.49	8.39	2.94	3.06	3.72	5.42	8.55
MgO	3.21	3.37	2.77	2.07	3.03	4.25	3.91	7.67	7.54	7.73	7.55	5.04
CaO	1.91	3.03	2.42	2.49	2.49	3.29	3.37	12.84	18.57	18.84	13.08	11.56
Na ₂ O	0.72	1.94	1.09	0.78	1.09	1.03	1.64	2.78	1.38	0.20	1.39	1.02
K ₂ O	4.76	3.44	4.25	3.26	3.65	3.25	5.84	5.82	2.19	2.80	0.97	< 0.01
TiO ₂	0.84	0.87	0.79	0.62	0.84	0.73	0.67	0.43	0.37	0.54	0.50	0.62
P ₂ O ₅	0.17	0.22	0.20	0.24	0.23	0.30	0.16	0.20	0.33	0.23	0.40	0.56
MnO	0.04	0.12	0.07	0.08	0.08	0.13	0.09	0.17	0.36	0.36	0.24	0.18
G.V.	4.99	5.97	5.25	3.98	5.20	6.55	7.37	5.79	14.25	13.49	10.47	5.76
Summe	100.55	100.71	99.45	100.48	100.14	100.54	101.10	100.05	100.69	100.32	101.84	99.42
V	173	95	85	37	101	50	123	24	18	23	30	54
Cr	99	116	79	56	71	72	119	26	< 1	8	23	9
Co	24	26	20	14	21	25	30	4	4	9	15	32
Ni	53	65	37	20	34	53	74	14	8	12	16	16
Cu	15	19	8	18	22	24	8	10	14	13	24	18
Zn	82	124	72	88	94	98	85	38	58	105	86	72
Rb	233	167	213	138	184	110	272	203	93	101	54	7
Sr	81	228	92	148	59	2767 □	295	311	183	218	285	520
Y	38	32	36	25	48	15	35	27	16	5	3	< 1
Zr	111	187	138	252	232	457	142	283	518	266	300	425
Sb	< 1	< 1	14	< 1	< 1	< 1	< 1	20	20	25	27	< 1
Ba	2119 □	3444 □	1934 □	2068 □	1770 □	3698 □	2217 □	3515 □	1407	1127	448	< 1
Pb	10	10	9	5	2	4	4	11	46	22	9	5
75145	75152	75189	75194	75213	75219	75239	75254	75256	75268	75274	75279	
SiO ₂	38.59	52.29	45.02	37.81	61.04	63.10	46.07	66.54	66.04	33.84	31.43	34.58
Al ₂ O ₃	16.38	7.69	14.78	15.96	9.16	14.28	< 0.01	10.96	10.96	< 0.01	< 0.01	3.14
Fe ₂ O ₃	13.30	9.65	9.30	18.51	9.55	6.51	21.22	6.64	6.64	28.51	47.58	15.37
MgO	3.82	6.83	7.25	3.82	2.23	2.61	3.22	2.16	2.36	1.95	2.17	4.49
CaO	11.34	15.24	12.56	11.83	15.32	3.16	27.96	6.12	6.05	25.52	13.67	22.07
Na ₂ O	1.02	0.95	1.65	0.24	< 0.01	2.05	< 0.01	1.09	1.02	< 0.01	0.01	0.81
K ₂ O	2.51	< 0.01	1.29	2.62	0.31	3.34	0.10	3.38	3.41	0.11	< 0.04	0.20
TiO ₂	0.18	0.50	1.59	0.22	0.78	0.69	0.10	0.77	0.77	0.11	0.20	0.14
P ₂ O ₅	0.40	0.49	0.24	0.34	0.71	0.24	0.58	0.41	0.43	0.53	0.60	0.10
MnO	0.22	0.27	0.22	0.22	0.27	0.11	0.85	0.14	0.12	0.58	1.20	1.01
G.V.	11.68	6.08	6.05	8.47	1.45	4.00	0.36	1.46	2.42	10.03	2.97	18.65
Summe	99.44	99.99	99.95	100.04	100.82	100.09	100.46	99.67	99.97	101.18	99.86	100.55
V	11	30	224	93	23	60	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cr	< 1	22	305	80	21	92	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Co	14	32	63 □	72 □	38	30	87 □	76 □	108 □	96 □	173 □	75 □
Ni	9	11	284 □	35	11	44	6	4	4	4	4	4
Cu	204 □	11	19	12	13	8	30	169 □	770 □	62	28	10
Zn	91	60	147	106	128	119	158	106	192	208	58	58
Rb	7	7	125	297	13	3	24	24	24	25	27	24
Sr	269	623	703	208	1198 □	171	< 1	< 1	49	3	< 1	21
Y	< 1	< 1	12	20	< 1	310	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Zr	207	398	266	127	420	30	3	3	3	3	3	3
Sb	45	30	2	16	25	168	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	26
Ba	< 1	< 1	182	< 1	604	2779 □	69	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Pb	26	3	5	4	4	4	13	43	45	80	30	943 □

	75280	77038	77039	77040	77041	77042	77043	77044	77045	77046	77047	77048
SiO ₂	31.25	62.71	66.12	55.20	67.50	58.33	54.52	77.00	53.90	58.65	55.91	60.49
Al ₂ O ₃	< 0.01	18.32	18.25	23.60	17.94	22.01	24.94	13.56	23.89	22.17	23.98	21.78
Fe ₂ O ₃	55.32	6.34	5.59	7.01	5.74	7.98	8.27	3.58	8.36	6.91	8.10	6.97
MgO	3.66	0.91	1.48	2.39	2.06	2.99	1.99	0.73	2.91	2.22	2.72	2.22
CaO	8.46	0.43	0.11	1.40	0.12	0.66	0.87	0.30	0.94	0.39	0.69	0.38
Na ₂ O	0.22	5.15	2.08	2.50	1.17	1.60	2.79	3.47	0.77	0.80	1.13	1.95
K ₂ O	< 0.01	2.89	3.53	4.40	4.45	4.39	5.04	2.00	5.79	5.05	4.91	3.74
TiO ₂	0.25	0.63	0.61	1.12	0.68	1.00	0.94	0.59	1.00	0.88	0.70	0.72
P ₂ O ₅	0.53	0.18	0.27	0.31	0.11	0.19	0.08	0.01	0.10	0.06	0.08	0.04
MnO	0.96	0.11	0.04	0.08	0.06	0.15	0.13	0.05	0.09	0.06	0.08	0.07
G.V.	0.30	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Summe	100.35	97.67	98.08	98.01	99.83	99.30	99.57	101.27	97.75	97.19	98.30	98.36
V	< 1	> 300 □	< 1	42	39	99	78	20	110	125	105	61
Cr	< 1	392 □	51	96	107	122	135	82	144	104	134	139
Co	200 □	154 □	6	16	17	22	22	12	24	21	24	21
Ni	4	31	35	81	72	65	73	50	98	56	97	92
Cu	257 □	560 □	30	56	38	21	32	23	17	24	35	56
Zn	102	45	44	208	141	82	63	39	51	80	90	55
Rb	326	49	32	178	172	169	197	94	208	205	199	140
Sr	28	< 1	136	92	87	102	104	149	27	79	77	44
Y	< 1	< 1	< 1	98	40	46	54	11	56	49	58	22
Zr	3	< 1	85	218	228	175	198	456	124	228	128	136
Sb	< 1	21	4	3	33	< 1	9	42	< 1	14	6	2
Ba	< 1	5	80	1290	3360 □	2986 □	2170 □	1321	3315	3119	2041 □	2145 □
Pb	29	< 1	7	4	12	177	46	19	45	6	21	23
	77049	77050	77051	77052	77053	77054	77055	99030	99032	99033	99034	99036
SiO ₂	77.03	56.85	62.70	66.82	55.49	59.37	54.14	69.69	73.98	56.78	62.47	79.46
Al ₂ O ₃	15.01	23.32	17.61	18.64	24.12	21.95	24.10	14.15	15.24	18.03	18.75	9.08
Fe ₂ O ₃	< 0.01	8.12	6.33	5.65	7.05	7.60	7.67	5.38	3.20	10.10	6.62	2.54
MgO	< 0.01	2.58	1.15	1.58	2.31	2.38	2.67	1.23	1.11	1.92	2.19	1.12
CaO	0.05	0.58	0.45	0.07	1.43	0.32	1.01	0.33	0.13	1.45	0.87	0.37
Na ₂ O	4.06	2.05	4.34	1.17	2.05	1.12	0.89	0.35	1.00	1.37	2.25	1.40
K ₂ O	4.21	4.19	2.84	3.46	4.31	4.05	4.74	3.78	3.32	4.99	3.90	2.58
TiO ₂	< 0.01	0.84	0.57	0.54	1.07	0.70	0.88	0.74	0.48	0.80	0.57	0.44
P ₂ O ₅	< 0.01	0.04	< 0.01	0.05	0.09	0.07	0.13	0.23	0.30	0.16	0.33	0.12
MnO	< 0.01	0.09	0.10	0.06	0.08	0.10	0.11	0.02	0.05	0.05	0.18	0.03
G.V.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	3.88	n.b.	4.30	n.b.	2.79
Summe	100.36	98.66	96.09	98.04	98.00	97.66	96.34	99.78	98.81	99.95	98.13	99.93
V	< 1	99	37	51	79	95	124	91	34	230	135	25
Cr	61	128	96	97	126	106	116	153	125	175	123	74
Co	6	24	17	17	20	22	24	12	8	17	14	6
Ni	45	82	68	75	61	65	52	315 □	747 □	191	53	14
Cu	34	34	32	52	33	28	28	30	50	15	16	69
Zn	82	67	75	86	178	50	110	57	58	83	70	10
Rb	421	260	128	147	176	163	191	194	163	200	181	144
Sr	32	80	67	14	92	9	15	35	26	65	35	21
Y	86	59	16	30	62	38	41	35	21	34	40	11
Zr	89	167	224	208	375	170	153	153	186	61	108	213
Sb	< 1	5	< 1	< 1	11	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ba	177 □	1498 □	1057 □	1724 □	2970 □	2378 □	2199 □	1469 □	927	2336 □	1167	1210
Pb	38	64	14	25	31	11	83	9	21	7	17	19

	99038	99039	99040	99041	99042	99043	99044	99045	99049	99050	99051	99052
SiO ₂	62.87	38.47	55.60	70.42	69.91	70.17	70.85	55.37	57.34	76.89	80.68	63.01
Al ₂ O ₃	13.87	8.43	19.90	15.61	15.31	13.58	13.83	19.73	20.11	5.46	10.11	18.23
Fe ₂ O ₃	5.73	37.12	3.95	3.05	3.68	2.53	2.87	6.47	5.55	3.11	3.45	7.68
MgO	1.41	1.56	1.73	0.75	0.97	1.26	1.24	4.86	2.21	0.46	0.25	2.33
CaO	0.27	0.45	0.18	0.38	0.35	0.97	0.83	4.70	0.75	0.24	0.01	0.35
Na ₂ O	0.72	1.35	1.44	2.19	0.28	1.97	2.78	2.21	0.92	0.12	0.87	4.74
K ₂ O	3.52	2.06	5.27	4.23	5.41	6.91	4.39	5.38	5.21	1.56	1.93	2.13
TiO ₂	0.55	0.47	0.69	0.46	0.47	0.37	0.43	0.60	0.90	0.30	0.54	0.84
P ₂ O ₅	0.24	0.87	< 0.01	0.20	0.19	0.13	0.16	0.53	0.16	0.19	0.15	0.19
MnO	0.02	1.80	0.01	0.15	0.01	0.05	0.05	0.15	0.13	0.02	0.05	0.17
G. V.	10.53	9.16	11.13	2.36	3.18	2.42	2.83	n.b.	6.14	11.25	1.85	n.b.
Summe	99.73	101.74	99.90	99.80	99.76	100.36	100.26	100.27	99.42	99.60	99.89	99.74

V	129	300 □	56	23	31	23	32	137	98	48	54	117
Cr	171	380 □	142	< 1	111	90	72	100	126	147	94	157
Co	13	53	8	7	7	7	7	13	12	8	10	14
Ni	404 □	315 □	66	379 □	56	555 □	6	195 □	226 □	60	383 □	91
Cu	70	61	44	< 1	20	35	13	28	50	55	45	31
Zn	43	56	48	4936 □	55	154	477	98	105	39	61	95
Rb	165	73	239	134	185	177	157	168	229	105	111	101
Sr	17	19	< 1	131	24	89	52	134	130	26	37	76
Y	57	20	68	58	48	45	46	31	52	51	16	25
Zr	71	< 1	96	171	144	183	174	201	221	116	206	159
Sb	3	< 1	34	28	< 1	< 1	< 1	31	< 1	18	< 1	< 1
Ba	1529 □	603	3707 □	2416 □	1663 □	2644 □	1807 □	1003	2794 □	670	987	1239
Pb	158	59	107	593	75	76	74	84	38	177	27	18

	99053	99056	99057	99059	99061	99064	99065	99067	99068	99069	99073	99074
SiO ₂	78.36	68.35	61.80	65.19	70.97	89.38	60.08	61.67	62.87	63.26	66.74	57.42
Al ₂ O ₃	10.99	15.85	19.41	17.76	16.48	3.01	21.38	18.43	17.49	19.43	14.63	20.54
Fe ₂ O ₃	3.26	5.45	7.55	5.95	4.14	2.09	7.35	6.91	7.69	5.93	3.09	8.19
MgO	1.25	1.95	3.25	2.55	2.06	0.89	2.91	3.01	2.66	2.53	1.60	3.10
CaO	0.34	0.29	0.45	1.29	1.49	0.82	1.15	1.17	0.55	0.64	2.25	0.36
Na ₂ O	2.00	1.68	4.95	5.39	3.72	0.83	2.51	4.06	4.04	3.11	1.96	2.07
K ₂ O	1.38	2.61	2.22	1.78	1.73	0.65	4.24	2.27	3.20	3.45	3.01	3.88
TiO ₂	0.99	0.76	0.91	0.79	0.56	0.45	0.95	0.70	0.75	0.84	0.45	0.87
P ₂ O ₅	0.28	0.20	0.28	0.25	0.24	0.25	0.31	0.29	0.32	0.27	0.16	0.15
MnO	0.09	0.07	0.14	0.13	0.14	0.07	0.10	0.12	0.09	0.08	0.09	0.06
G. V.	1.48	2.72	n.b.	n.b.	n.b.	1.47	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5.71	3.84
Summe	100.42	99.93	100.91	101.08	101.53	99.91	100.98	98.63	99.66	99.54	99.69	100.48

V	48	92	128	89	39	15	146	91	201	96	38	274
Cr	145	139	139	106	114	127	142	153	155	134	86	169
Co	10	13	14	11	9	7	14	13	15	12	8	18
Ni	523 □	67	259 □	285 □	417 □	41	373 □	327 □	81	497 □	267 □	68
Cu	55	50	47	33	35	27	51	57	74	51	28	66
Zn	50	105	82	75	61	40	104	121	361	125	15	133
Rb	78	120	101	91	86	56	151	104	134	154	165	170
Sr	61	59	101	113	112	65	92	126	40	64	120	86
Y	33	22	21	13	18	3	40	27	41	37	31	38
Zr	421	131	204	228	266	202	137	167	89	158	232	87
Sb	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	15	< 1	176	< 1	< 1	< 1
Ba	1389	1613 □	1289	1040	1057	814	2259 □	1466 □	2098 □	2635 □	280	3108 □
Pb	7	24	23	15	16	11	80	31	197	30	11	9

	99077	99080	99085	99089	99091	99094	99096	99097	99100	99102	99105	RIPA1
SiO ₂	54.51	53.47	57.06	58.41	62.26	68.03	71.36	66.19	70.81	62.95	63.00	99.30
Al ₂ O ₃	21.53	19.65	19.95	19.69	17.21	11.57	14.08	16.67	14.55	17.84	18.64	0.62
Fe ₂ O ₃	9.61	9.82	8.25	7.57	6.20	3.41	4.39	5.90	4.76	6.69	5.61	0.19
MgO	2.74	2.92	3.17	3.42	2.47	1.72	2.10	1.88	1.62	2.28	2.24	< 0.01
CaO	0.24	0.14	0.30	0.34	1.41	3.54	0.45	0.24	0.29	0.24	0.33	0.03
Na ₂ O	2.09	1.28	1.89	1.16	3.31	2.82	1.76	1.67	2.45	2.07	1.97	< 0.01
K ₂ O	4.55	4.49	4.29	4.59	1.97	1.42	2.34	3.20	1.88	3.59	4.53	0.28
TiO ₂	1.00	0.81	0.86	0.95	0.95	0.71	0.90	0.84	0.79	0.80	0.75	0.20
P ₂ O ₅	0.12	0.11	0.19	0.21	0.29	0.29	0.27	0.19	0.20	0.19	0.14	0.01
MnO	0.07	0.02	0.09	0.06	0.08	0.13	0.03	0.09	0.06	0.06	0.04	0.03
G.V.	3.90	7.10	4.07	4.18	3.55	5.84	2.75	3.10	2.41	3.42	3.19	0.26
Summe	100.36	99.81	100.12	100.58	99.70	99.48	100.43	99.97	99.82	100.13	100.44	100.92
V	207	191	207	150	108	38	67	100	85	133	80	< 1
Cr	136	140	165	146	134	115	119	121	103	128	118	> 300 □
Co	17	15	17	15	14	9	11	13	12	15	12	4
Ni	76	65	254 □	59	52	283 □	260 □	62	69	57	53	169 □
Cu	32	29	65	34	26	39	55	59	32	23	34	391 □
Zn	135	127	265	119	99	55	94	83	100	100	70	1273 □
Rb	155	187	181	145	101	82	121	147	103	151	183	14
Sr	77	54	29	40	96	209	40	38	50	36	22	178
Y	31	38	43	28	22	19	40	32	20	27	38	< 1
Zr	95	75	91	183	213	269	287	148	182	129	153	342
Sb	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ba	3472 □	3015 □	2757 □	2011 □	1097	1223	2042 □	1804 □	1525 □	2337 □	2287 □	813
Pb	36	133	111	27	25	37	15	40	29	50	26	< 1

MAGMATITE

ANZAHL DER GRUPPEN n = 13

BEZEICHNUNG

Gruppenbezeichnung

KURZ-
BEZ.

n*

SYMBOL

MEAN SiO₂ (%)

1	ROCCA STRADA	74.63	RO	11	○
2	MTE. CAPANNE-GANGGESTEINE	71.92	GC	13	□
3	GAVORRANO	71.62	GA	11	■
4	BOTRO AI MARMI	71.21	BO	3	□
5	WESTELBA-PORPHYRE	69.93	WP	6	○
6	SAN VINCENZO	69.36	SV	17	●
7	MITTELELBA-PORPHYRE	68.61	MP	20	⊙
8	CASTEL DI PIETRA	66.69	CP	13	⊞
9	MTE. CAPANNE	66.06	MC	16	□
10	MTE. AMIATA	64.06	MA	21	△
11	ORCIATICO	60.47	OR	4	▲
12	MONTECATINI V.C.	57.68	MO	5	▼
13	RADICOFANI	54.04	RA	6	▽

*: Probenanzahl für die Berechnung der Mittelwerte je Gruppe.

GRUPPE: MTE.CAPANNE

ANZAHL: $n_{\text{main}} = 16$ (%)
 $n_{\text{trace}} = 16$ (ppm)

	MEAN	MIN	MAX	RANGE	S.D.	C
SiO ₂	66.06	63.30	68.20	4.90	1.54	2.33
Al ₂ O ₃	16.33	14.98	17.96	2.98	0.85	5.22
Fe ₂ O ₃	3.55	2.66	4.58	1.92	0.66	18.49
MgO	1.28	0.82	1.95	1.13	0.31	24.20
CaO	2.52	1.25	3.24	1.99	0.42	16.84
Na ₂ O	5.17	3.59	7.39	3.80	1.30	25.11
K ₂ O	4.09	3.56	4.56	1.00	0.32	7.73
TiO ₂	0.47	0.34	0.62	0.28	0.09	18.93
P ₂ O ₅	0.15	0.08	0.23	0.15	0.04	25.78
MnO	0.12	0.05	0.77	0.72	0.17	140.06
G.V.	n.b.					
Summe	99.74					
V	15	4	34	30	8	49
Cr	51	5	100	95	26	51
Co	7	4	11	7	3	41
Ni	22	8	47	39	15	66
Cu	25	12	43	31	11	42
Zn	98	64	133	69	19	20
Rb	372	257	527	270	87	23
Sr	143	68	221	153	47	33
Y	57	42	67	25	6	11
Zr	200	168	244	76	20	10
Sb	3	1	16	16	5	204
Ba	1307	617	2549	1932	422	32
Pb	39	24	60	36	10	26

GRUPPE: MTE.CAPANNE GANGGESTEINE

ANZAHL: $n_{\text{main}} = 13$ (%)
 $n_{\text{trace}} = 13$ (ppm)

	MEAN	MIN	MAX	RANGE	S.D.	C
SiO ₂	71.92	64.22	78.62	14.40	3.35	4.66
Al ₂ O ₃	16.05	14.30	18.74	4.44	0.46	2.87
Fe ₂ O ₃	1.14	0.14	4.20	4.06	0.39	34.21
MgO	0.47	0.03	1.73	1.70	0.07	14.89
CaO	1.28	0.18	3.27	3.09	0.25	19.53
Na ₂ O	6.40	2.75	13.37	10.62	2.20	34.38
K ₂ O	3.58	2.00	5.63	3.63	0.19	5.31
TiO ₂	0.14	0.01	0.47	0.46	6.09	43.50
P ₂ O ₅	0.04	0.01	0.16	0.16	6.16	15400.00
MnO	0.10	0.02	0.34	0.32	7.99	7990.00
G.V.	n.b.					
Summe	101.12					
V	5	1	12	12	4	80
Cr	39	1	110	109	185	474
Co	4	3	9	6	1	25
Ni	10	8	21	13	3	30
Cu	29	9	63	54	75	259
Zn	103	33	166	133	359	349
Rb	604□	145	1111	966	21943	3633
Sr	90	33	461	428	3318	3689
Y	77	33	129	96	285	370
Zr	116	45	253	208	969	835
Sb	16	1	44	44	47	294
Ba	603	1	2018	2017	102879	17061
Pb	42	20	73	53	85	202

GRUPPE: GAVORRANO

ANZAHL: $n_{\text{main}} = 11$ (%)
 $n_{\text{trace}} = 11$ (ppm)

	MEAN	MIN	MAX	RANGE	S.D.	C
SiO ₂	71.62	64.60	75.21	10.61	3.71	5.18
Al ₂ O ₃	15.78	13.48	17.87	4.39	1.46	9.25
Fe ₂ O ₃	2.38	0.52	5.36	4.84	1.74	73.11
MgO	0.65	0.23	1.76	1.53	0.49	75.38
CaO	0.34	0.01	2.05	2.05	0.60	176.47
Na ₂ O	1.66	0.59	2.72	2.13	0.75	45.18
K ₂ O	6.18	4.64	8.24	3.60	1.14	18.45
TiO ₂	0.27	0.02	0.87	0.85	0.29	107.41
P ₂ O ₅	0.12	0.02	0.29	0.27	0.08	66.67
MnO	0.03	0.01	0.07	0.07	0.02	66.67
G.V.	n.b.					
Summe	100.30					

V	13	1	32	32	12	92
Cr	69	43	100	57	16	23
Co	10	7	15	8	3	30
Ni	41	24	51	27	9	22
Cu	34	10	51	41	11	32
Zn	102	79	127	48	15	15
Rb	474	249	757	408	167	35
Sr	66	1	171	170	58	88
Y	100	58	155	97	31	31
Zr	133	67	233	166	64	48
Sb	12	1	60	60	320	2267
Ba	1643 □	437	4063	3626	1184	72
Pb	136	25	427	402	120	88

GRUPPE: CASTEL DI PIETRA

ANZAHL: $n_{\text{main}} = 13$ (%)
 $n_{\text{trace}} = 13$ (ppm)

	MEAN	MIN	MAX	RANGE	S.D.	C
SiO ₂	66.69	64.66	69.94	5.28	1.45	2.18
Al ₂ O ₃	14.91	14.06	16.47	2.41	0.67	4.50
Fe ₂ O ₃	3.06	1.83	3.58	1.75	0.56	18.24
MgO	1.11	0.78	1.35	0.57	0.17	15.22
CaO	1.77	1.13	2.15	1.02	0.30	16.71
Na ₂ O	3.27	1.59	4.51	2.92	0.75	22.95
K ₂ O	5.56	4.29	9.19	4.90	1.20	21.61
TiO ₂	0.45	0.26	0.53	0.27	0.07	14.90
P ₂ O ₅	0.46	0.38	0.53	0.15	0.05	10.31
MnO	0.03	0.02	0.04	0.02	0.01	24.69
G.V.	n.b.					
Summe	97.31					

V	38	16	60	44	12	32
Cr	24	2	57	55	17	70
Co	12	5	14	9	3	23
Ni	24	4	66	62	20	83
Cu	27	10	45	35	11	39
Zn	137	102	180	78	24	18
Rb	367	312	481	169	44	12
Sr	145	107	222	115	32	22
Y	67	58	91	33	9	13
Zr	175	128	229	101	27	15
Sb	1	1	9	9	3	361
Ba	1566 □	874	2846	1972	510	33
Pb	58	23	93	70	22	37

GRUPPE: BOTRO AI MARMI

ANZAHL: $\eta_{\text{main}} = 3^* (\%)$
 $\eta_{\text{Trace}} = 4 (\text{ppm})$

* Eine Probe aus PICHLER (1970) miteingerechnet.

	MEAN	MIN	MAX	RANGE	S.D.	C
SiO ₂	71.21	70.59	72.29	1.70	0.94	1.32
Al ₂ O ₃	16.48	15.58	17.03	1.45	0.79	4.79
Fe ₂ O ₃	0.12	0.01	0.35	0.35	0.20	166.67
MgO	0.78	0.37	1.02	0.65	0.36	46.15
CaO	1.94	0.68	2.71	2.03	1.10	56.70
Na ₂ O	2.48	1.47	3.04	1.57	0.87	35.08
K ₂ O	6.25	5.45	7.70	2.25	1.26	20.16
TiO ₂	0.28	0.19	0.44	0.25	0.14	50.00
P ₂ O ₅	0.12	0.11	0.14	0.03	0.02	16.67
MnO	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	100.00
G.V.	n.b.					
Summe	99.57					

V	1	1	1	0	0	0
Cr	52	30	65	35	61	117
Co	5	5	6	1	0	0
Ni	35	18	47	29	37	106
Cu	24	8	36	28	51	213
Zn	247	47	588	541	15286	6189
Rb	266	33	570	537	18395	6015
Sr	247	95	370	275	3299	1336
Y	47	1	106	106	749	1594
Zr	146	1	287	287	5101	3494
Sb	19	1	37	37	65	342
Ba	733	25	1390	1365	115685	15782
Pb	84	35	175	140	1003	1194

GRUPPE: SAN VINCENZO

ANZAHL: $\eta_{\text{main}} = 17 (\%)$
 $\eta_{\text{Trace}} = 17 (\text{ppm})$

	MEAN	MIN	MAX	RANGE	S.D.	C
SiO ₂	69.36	62.16	72.90	10.74	2.97	4.28
Al ₂ O ₃	16.13	14.84	20.76	5.92	1.79	11.11
Fe ₂ O ₃	2.73	1.63	3.35	1.72	2.73	36.69
MgO	0.83	0.32	1.43	1.11	0.29	34.87
CaO	1.70	0.72	2.69	1.97	0.51	29.90
Na ₂ O	3.25	2.09	4.88	2.97	0.86	26.35
K ₂ O	4.34	3.27	4.85	1.58	0.44	10.19
TiO ₂	0.32	0.03	0.67	0.64	0.13	40.13
P ₂ O ₅	0.11	0.06	0.19	0.13	0.04	36.89
MnO	0.02	0.01	0.06	0.06	0.02	73.79
G.V.	n.b.					
Summe	98.79					

V	12	4	25	21	5	42
Cr	72	56	97	41	10	14
Co	10	8	11	3	1	10
Ni	39	16	54	38	10	26
Cu	8	7	37	30	26	325
Zn	92	67	113	46	15	16
Rb	346	239	437	198	55	16
Sr	201	94	393	299	69	34
Y	72	37	98	61	16	22
Zr	221	186	273	87	23	10
Sb	7	1	43	43	14	200
Ba	1246	856	1719	863	183	15
Pb	77	43	118	75	17	22

GRUPPE: ROCCASTRADA

ANZAHL: $\eta_{\text{main}} = 11$ (%)
 $\eta_{\text{trace}} = 11$ (ppm)

	MEAN	MIN	MAX	RANGE	S.D.	C
SiO ₂	74.63	72.34	77.44	5.10	1.45	1.94
Al ₂ O ₃	14.73	13.76	17.51	3.75	1.00	6.79
Fe ₂ O ₃	1.77	1.02	2.28	1.26	0.35	19.52
MgO	0.36	0.23	0.48	0.25	0.08	21.69
CaO	0.52	0.01	0.75	0.75	0.23	44.06
Na ₂ O	2.38	1.95	3.24	1.29	0.39	16.75
K ₂ O	4.79	3.97	7.74	3.77	1.00	12.83
TiO ₂	0.16	0.12	0.20	0.08	0.03	16.75
P ₂ O ₅	0.05	0.01	0.09	0.09	0.02	50.62
MnO	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	59.34
G.V.	n.b.					
Summe	99.40					

V	7	2	11	9	2	29
Cr	65	51	80	29	10	15
Co	9	7	10	3	1	11
Ni	43	29	64	35	13	30
Cu	33	22	58	36	11	33
Zn	85	54	110	56	16	19
Rb	462	408	516	108	45	10
Sr	34	16	58	42	11	32
Y	109	93	125	32	9	8
Zr	139	120	181	61	17	12
Sb	5	1	29	29	9	180
Ba	455	64	855	791	227	50
Pb	77	50	117	67	29	38

GRUPPE: MITTELELBA-PORPHYR

ANZAHL: $\eta_{\text{main}} = 20$ (%)
 $\eta_{\text{trace}} = 20$ (ppm)

	MEAN	MIN	MAX	RANGE	S.D.	C
SiO ₂	68.61	60.23	79.73	19.50	4.43	6.45
Al ₂ O ₃	17.99	14.25	21.08	6.83	1.59	8.81
Fe ₂ O ₃	2.44	0.01	7.32	7.32	1.74	71.15
MgO	0.72	0.01	1.86	1.86	0.47	65.95
CaO	0.61	0.03	2.26	2.23	0.51	84.13
Na ₂ O	4.96	2.78	8.85	6.07	1.43	28.88
K ₂ O	4.34	3.43	5.15	1.72	0.47	10.73
TiO ₂	0.33	0.01	1.37	1.37	0.29	88.35
P ₂ O ₅	0.08	0.01	0.30	0.30	0.07	86.55
MnO	0.06	0.03	0.11	0.08	0.02	34.77
G.V.	n.b.					
Summe	95.80					

V	10	1	79	79	17	164
Cr	45	12	81	69	19	43
Co	4	2	9	7	2	47
Ni	13	1	47	47	11	84
Cu	34	7	327	320	70	205
Zn	112	40	127	132	37	33
Rb	620	319	939	620	142	23
Sr	77	1	198	198	53	68
Y	83	51	182	131	33	40
Zr	176	82	250	168	49	28
Sb	8	1	28	28	9	112
Ba	993	1	2351	2351	565	57
Pb	84	39	253	214	63	75

GRUPPE: WESTELBA-PORPHYRE

ANZAHL: $n_{\text{main}} = 6$ (%) $n_{\text{trace}} = 6$ (ppm)

	MEAN	MIN	MAX	RANGE	S.D.	C
SiO ₂	69.93	62.16	78.18	16.02	7.07	10.15
Al ₂ O ₃	16.98	14.33	19.56	5.26	0.93	5.48
Fe ₂ O ₃	2.62	0.29	5.81	5.52	0.82	31.30
MgO	1.06	0.23	2.75	2.52	0.20	18.87
CaO	1.07	0.32	2.21	1.89	0.18	16.82
Na ₂ O	4.39	2.03	6.64	4.61	0.59	13.44
K ₂ O	4.15	3.73	4.85	1.12	0.04	0.96
TiO ₂	0.32	0.05	0.62	0.57	0.01	3.13
P ₂ O ₅	0.08	0.01	0.20	0.20	0.00	0.00
MnO	0.05	0.03	0.06	0.03	0.00	0.00
G.V.	n.b.					
Summe	99.58					

V	15	1	52	52	88	587
Cr	63	35	87	52	117	186
Co	8	3	17	14	7	88
Ni	27	10	53	43	65	241
Cu	23	9	36	27	32	139
Zn	92	77	111	34	55	60
Rb	361	58	573	515	10533	2918
Sr	113	6	211	205	1355	1199
Y	76	45	130	85	261	343
Zr	173	138	219	81	246	142
Sb	10	1	30	30	29	290
Ba	915	305	1730	1425	64049	21000
Pb	135	31	479	448	7277	23474

GRUPPE: ORCIATICO

ANZAHL: $n_{\text{main}} = 4$ (%) $n_{\text{trace}} = 5$ (ppm)

	MEAN	MIN	MAX	RANGE	S.D.	C
SiO ₂	60.47	59.51	60.98	1.47	0.65	1.07
Al ₂ O ₃	12.18	10.58	12.88	2.30	1.08	8.87
Fe ₂ O ₃	5.73	5.52	5.97	0.45	0.22	3.84
MgO	5.22	4.05	7.14	3.09	1.34	25.67
CaO	4.70	4.02	5.09	1.07	0.50	10.64
Na ₂ O	3.32	2.00	3.99	1.99	0.93	28.01
K ₂ O	7.63	6.89	8.04	1.15	0.54	7.08
TiO ₂	0.95	0.92	0.99	0.07	0.03	3.16
P ₂ O ₅	0.62	0.54	0.74	0.20	0.09	14.52
MnO	0.06	0.05	0.07	0.02	0.01	16.67
G.V.	n.b.					
Summe	100.88					

V	5	1	7	6	2	40
Cr	180	166	201	35	14	8
Co	15	14	15	1	1	7
Ni	264	209	289	280	32	12
Cu	58	46	77	31	13	22
Zn	60	44	73	29	11	18
Rb	482	443	517	74	26	5
Sr	549	485	643	158	62	11
Y	99	94	107	13	5	5
Zr	737	67	840	173	65	9
Sb	6	1	14	14	7	117
Ba	3825	3346	4672	1326	536	14
Pb	38	27	46	19	7	18

GRUPPE: MONTECATINI V.C.

ANZAHL: $\eta_{\text{main}} = 6$ (%) $\eta_{\text{trace}} = 6$ (ppm)

	MEAN	MIN	MAX	RANGE	S.D.	C
SiO ₂	57.68	56.29	60.46	4.17	1.66	2.88
Al ₂ O ₃	13.06	12.34	13.91	1.57	0.58	4.43
Fe ₂ O ₃	6.81	6.34	7.45	1.11	0.40	5.93
MgO	6.01	4.84	7.36	2.52	1.05	17.44
CaO	4.14	3.05	5.13	2.08	0.81	19.62
Na ₂ O	4.19	3.32	5.18	1.86	0.82	19.62
K ₂ O	7.14	6.86	7.62	0.76	0.28	3.86
TiO ₂	0.86	0.73	0.97	0.24	0.12	13.26
P ₂ O ₅	0.79	0.64	0.91	0.27	0.11	13.69
MnO	0.07	0.01	0.09	0.08	0.03	51.33
G.V.	n.b.					
Summe	100.75					

V	16	10	24	14	5	33
Cr	175	157	188	31	13	8
Co	17	16	17	1	1	3
Ni	147	122	161	39	14	10
Cu	48	32	61	29	11	24
Zn	69	53	78	25	12	17
Rb	618	567	644	77	28	5
Sr	369	340	386	46	18	5
Y	130	123	133	10	4	3
Zr	448	409	467	58	22	5
Sb	13	1	28	28	13	157
Ba	3785	3192	4114	922	349	9
Pb	19	14	29	15	6	30

GRUPPE: MTE.AMIATA

ANZAHL: $\eta_{\text{main}} = 21$ (%) $\eta_{\text{trace}} = 21$ (ppm)

	MEAN	MIN	MAX	RANGE	S.D.	C
SiO ₂	64.06	60.74	67.93	7.19	1.98	3.10
Al ₂ O ₃	17.79	15.24	20.75	5.51	1.28	7.22
Fe ₂ O ₃	3.70	3.00	5.19	2.19	0.61	16.57
MgO	1.19	0.19	2.31	2.12	0.42	36.17
CaO	2.78	1.83	4.60	2.77	0.75	27.04
Na ₂ O	1.97	0.84	3.82	2.98	0.73	37.08
K ₂ O	5.21	4.76	5.66	0.90	0.26	4.92
TiO ₂	0.42	0.34	0.51	0.17	0.05	11.38
P ₂ O ₅	0.19	0.11	0.44	0.33	0.07	34.97
MnO	0.04	0.02	0.07	0.05	0.01	32.46
G.V.	n.b.					
Summe	97.35					

V	22	10	32	22	6	27
Cr	79	64	101	37	11	14
Co	13	11	16	5	1	8
Ni	39	19	57	38	11	28
Cu	28	15	47	32	8	29
Zn	61	39	86	47	11	18
Rb	323	24	521	497	91	28
Sr	410	329	554	225	65	16
Y	77	49	95	46	13	17
Zr	333	281	401	120	28	8
Sb	5	1	24	24	8	160
Ba	1985	1639	2814	1175	309	16
Pb	115	64	158	94	24	21

Gruppe MC 32

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Mn	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
Si	1.00	-.44	-.85	-.37	-.66	-.20	.55	-.79	-.50	-.18	-.53	-.48	.23	-.50	.20	.03	-.17	-.09	.49	-.69	-.12	-.52	.35
Al	-.44	1.00	.28	.04	.11	-.17	-.52	.26	.09	-.15	.41	-.25	.09	-.16	-.03	.03	-.09	.24	-.08	.59	-.01	.37	-.13
Fe	-.85	.28	1.00	.66	.71	-.10	-.62	.96	.64	.19	.72	-.41	-.14	-.49	-.12	.10	.20	.17	-.39	.79	.14	.46	-.36
Mg	-.37	.04	.66	1.00	.68	-.42	-.28	.63	.59	.17	.50	.15	.29	.02	-.09	.09	-.06	.56	-.42	.45	.16	.37	-.26
Ca	-.66	.11	.71	.68	1.00	-.13	-.55	.70	.60	.21	.39	-.15	-.05	-.28	-.05	.16	.13	.31	-.59	.53	.37	.40	-.34
Na	-.20	-.17	-.10	-.42	-.13	1.00	.10	-.14	-.10	-.09	-.32	-.14	-.19	-.11	-.27	-.25	.08	-.37	.15	-.26	-.35	-.05	.13
K	.55	-.52	-.62	-.28	-.55	.10	1.00	-.58	.17	.06	-.47	.38	.12	.53	-.10	-.22	-.11	-.13	.22	-.69	-.16	-.21	.23
Ti	-.79	.26	.96	.63	.70	-.14	-.58	1.00	.67	.12	.73	-.36	-.10	-.44	-.11	.18	.29	.14	-.34	.78	.14	.45	-.26
P	-.50	-.09	.64	.59	.60	-.10	.17	.67	1.00	.18	.39	-.00	.06	.01	-.07	.15	.22	.19	-.32	.33	.37	.49	-.14
Mn	-.18	-.15	.19	.17	.21	-.09	.06	.12	.18	1.00	.01	-.10	-.26	-.26	-.07	-.01	.16	-.19	.19	.04	.16	.04	-.15
V	-.53	.41	.72	.50	.39	-.32	-.47	.73	.39	.01	1.00	-.28	-.02	-.28	.03	.22	.19	.20	-.28	.72	.04	.31	-.10
Cr	-.48	-.25	-.41	.15	.15	-.14	.38	-.36	-.00	-.10	-.28	1.00	.45	.54	.32	.35	-.03	.28	.09	-.42	.03	.12	.43
Co	.23	.09	-.14	.29	-.05	-.19	.12	-.10	.06	-.26	-.02	.45	1.00	.76	-.24	-.37	-.67	.83	-.09	.04	-.03	.39	-.25
Ni	-.50	-.16	-.49	.02	-.28	-.11	.53	-.44	.01	-.26	.28	.54	.76	1.00	.23	-.33	-.52	.49	.13	-.37	-.05	.05	-.02
Cu	.20	.03	-.12	-.09	-.05	-.27	-.10	-.11	-.07	-.07	.03	.32	-.24	-.23	1.00	.77	.17	-.19	-.12	-.13	.38	-.13	.15
Zn	.03	.03	.10	.09	.16	-.25	-.22	.18	.15	-.01	.22	.35	-.37	-.33	.77	1.00	.65	-.27	-.00	.08	.32	-.03	.53
Rb	-.17	-.09	.20	-.06	.13	.08	-.11	.29	.22	.16	.19	-.03	-.67	-.52	.17	.65	1.00	-.58	.23	.11	.03	-.07	.67
Sr	-.09	.24	.17	.56	.31	-.37	-.13	.14	.19	-.19	.20	.28	.83	.49	-.19	-.27	.58	1.00	.41	.33	.13	.56	-.36
Y	.49	-.08	-.39	-.42	-.59	.15	.22	-.34	-.32	-.19	-.28	.09	-.09	.13	-.12	-.00	-.23	.41	1.00	-.36	-.31	-.35	.44
Zr	-.69	.59	.79	.45	.53	-.26	-.69	.78	.33	.04	.72	-.42	.40	-.37	-.13	.08	.11	.33	-.36	1.00	.06	.48	-.29
Sb	-.12	-.01	.14	.16	.37	-.35	-.16	.14	.37	.16	.04	.03	-.03	-.05	.38	.32	.03	.13	.31	.06	1.00	-.34	.44
Ba	-.52	.37	.46	.37	.40	-.05	-.21	.45	.49	.04	.31	.12	.39	.05	-.13	.03	-.07	.56	-.35	.48	-.34	1.00	-.14
Pb	.35	-.13	-.36	-.26	-.34	.13	.23	-.26	-.14	-.15	-.10	.43	-.25	-.02	.15	.53	.67	-.36	.44	-.29	.44	-.14	1.00

Gruppe GC 13

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Mn	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
Si	1.00	-.81	-.76	-.78	-.79	-.14	.25	-.80	-.52	-.19	-.56	.18	-.60	-.00	-.10	.46	.32	-.74	.51	-.80	-.04	-.74	.26
Al	-.81	1.00	.39	.46	.49	.33	-.20	.49	.30	.33	.58	-.01	.23	.07	-.10	-.57	-.17	.61	-.23	.63	-.01	.47	-.29
Fe	-.76	.39	1.00	.98	.67	-.27	-.09	.96	.73	-.24	.63	-.00	.86	.20	.28	.06	-.35	.59	-.50	.82	-.18	.88	-.03
Mg	-.78	.46	.98	1.00	.71	-.20	-.12	.95	.78	-.11	.56	-.06	.88	.14	.34	-.08	-.39	.64	-.59	.83	-.19	.93	-.09
Ca	-.79	.49	.67	.71	1.00	-.06	-.54	.76	.60	.23	.41	-.32	.64	.03	.38	-.37	-.75	.75	-.73	.79	-.19	.65	-.19
Na	-.14	.33	-.27	-.20	.06	1.00	-.48	-.27	.08	.52	.00	-.34	-.06	-.35	.29	-.72	-.07	.00	.10	.06	.32	-.22	-.65
K	.25	-.20	-.09	-.12	-.54	-.48	1.00	-.17	-.24	-.28	-.37	.28	-.24	-.04	.59	.52	.83	-.37	.35	-.53	-.03	-.07	.52
Ti	-.80	.49	.96	.95	.76	-.27	-.17	1.00	.75	-.24	.64	.01	.77	.23	.18	-.03	-.44	.76	-.55	.89	-.15	.90	.07
P	-.52	.30	.73	.78	.60	-.08	-.24	.75	1.00	-.12	.46	-.32	.86	-.09	.46	-.02	-.42	.64	-.36	.72	-.35	.75	-.19
Mn	-.19	.33	-.24	-.11	.23	.52	-.28	-.24	-.12	1.00	-.18	-.36	-.05	-.24	.23	-.60	-.18	.03	-.18	-.08	.07	-.14	-.40
V	-.56	.58	.63	.56	.41	.00	-.37	.64	.46	-.18	1.00	.31	.50	.52	.17	-.10	-.39	.50	.15	.79	.05	.58	-.28
Cr	.18	-.01	-.00	-.06	-.32	-.34	.28	.01	-.32	-.36	.31	1.00	-.24	.90	-.20	.35	.10	-.21	-.05	-.23	.26	-.12	.46
Co	-.60	.23	.86	.88	.64	-.06	-.24	.77	.86	-.05	.50	-.24	1.00	.01	.65	-.02	-.43	.42	-.49	.72	-.30	.73	-.34
Ni	-.00	.07	.20	.14	.03	-.35	-.04	.23	-.09	-.24	.52	.90	.01	1.00	.04	.32	-.26	.01	-.24	.26	.16	.03	.38
Cu	-.10	-.10	.28	.34	.38	.29	-.59	.18	.46	.23	.17	-.20	.65	.04	1.00	-.20	-.65	-.02	-.47	.38	-.30	.11	-.53
Zn	.46	-.57	-.06	-.08	-.37	-.72	.52	-.03	-.02	-.60	-.10	.35	-.02	.32	-.20	1.00	.35	-.42	.31	-.32	-.25	-.17	.61
Rb	.32	-.17	-.35	-.39	-.75	-.07	.83	-.44	-.42	-.18	-.39	.10	.43	-.26	-.65	.35	1.00	.49	.62	-.68	.19	.31	.24
Sr	-.74	.61	.59	.64	.75	.00	.37	.76	.64	-.03	.50	-.21	.42	-.01	-.02	-.42	.49	1.00	.45	.79	.09	.78	-.00
Y	.51	-.23	-.50	-.59	-.73	.10	.35	-.55	-.36	-.18	-.15	-.05	-.49	-.24	-.47	.31	.62	-.45	1.00	-.52	.01	-.49	-.04
Zr	-.80	.63	.82	.83	.79	.06	-.53	.89	.72	-.08	.79	-.23	.72	.26	.38	-.32	.68	.79	-.52	1.00	-.12	.78	-.24
Sb	-.04	-.01	-.18	-.19	.19	.32	-.03	-.15	-.35	.07	.05	.26	-.30	.16	-.30	-.25	.19	.09	.01	-.12	1.00	.06	.07
Ba	-.74	.47	.88	.93	.65	-.22	.07	.90	.75	-.14	.58	-.12	.73	.03	.11	-.17	.31	.78	-.49	.78	-.06	1.00	-.04
Pb	.26	-.29	-.03	-.09	-.19	-.65	.52	.07	-.19	-.40	-.28	.46	-.34	.38	-.53	.61	.24	-.00	-.04	-.24	.07	-.04	1.00

Gruppe GA 11

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Mn	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
Si	1.00	-.84	-.82	-.93	-.79	-.62	.45	-.95	-.74	.31	-.42	-.73	-.15	-.37	.01	.27	.35	-.83	.64	.25	-.10	-.56	-.06
Al	-.84	1.00	.38	.64	.57	.58	-.39	.65	.53	-.51	-.05	.66	-.27	.36	-.31	-.47	.10	.56	-.19	-.46	-.02	.56	-.26
Fe	-.82	.38	1.00	.87	.67	.47	-.48	.90	.57	-.05	.74	.53	.50	.22	.22	-.01	-.71	.72	-.90	.00	.30	.28	.36
Mg	-.93	.64	.87	1.00	.86	.48	-.40	.98	.77	-.14	.59	.60	.34	.28	.13	-.09	-.51	.76	-.68	-.09	.17	.34	.16
Ca	-.97	.57	.67	.86	1.00	.64	-.58	.80	.76	-.19	.36	.57	.22	.27	.14	-.16	-.33	.59	-.49	-.15	.07	.06	.01
Na	-.62	.58	.47	.48	.64	1.00	-.89	.47	.39	-.43	-.03	.60	-.09	.38	-.13	-.43	-.01	.33	-.29	-.40	-.03	-.06	-.28
K	.45	-.39	-.48	-.40	-.58	-.89	1.00	-.38	-.20	.34	-.07	-.47	.00	-.25	.12	.36	.07	-.12	.29	.32	-.13	.27	.11
Ti	-.95	.65	.90	.98	.80	.47	-.38	1.00	.73	-.09	.64	.58	.40	.23	.18	-.04	-.58	.85	-.73	-.03	.15	.43	.16
P	-.74	.53	.57	.77	.76	.39	-.20	.73	1.00	-.15	.36	.52	.19	.39	.25	-.12	.19	.65	-.42	-.12	-.05	.41	-.06
Mn	.31	-.51	-.05	-.14	-.19	-.43	.34	-.09	-.15	1.00	.61	-.83	-.85	.85	.85	.99	-.06	.09	.11	.99	-.26	-.29	-.20
V	-.42	-.05	.74	.59	.36	-.03	-.07	.64	.36	.61	1.00	-.14	.92	-.35	.70	.63	-.92	.60	-.62	.65	.12	.08	.20
Cr	-.73	.66	.53	.60	.57	.60	-.47	.58	.52	-.83	-.14	1.00	-.42	.80	-.49	-.78	.13	.41	-.55	-.80	.31	.45	.35
Co	-.15	-.27	.50	.34	.22	-.09	.00	.40	.19	-.85	.92	.42	1.00	.59	.87	.84	-.89	.45	-.40	.85	-.06	.13	.04
Ni	-.37	.36	.22	.28	.27	.38	-.25	.23	.39	.85	-.35	.80	-.59	1.00	-.63	-.85	.43	.09	-.31	-.85	.21	.27	.21
Cu	.01	-.31	.22	.13	.14	-.13	.12	.18	.25	.85	.70	-.49	-.87	-.63	1.00	.87	-.65	.39	-.15	.86	-.21	-.11	-.12
Zn	.27	-.47	-.01	-.09	-.16	-.43	.36	-.04	-.12	.99	.63	.78	.84	-.85	.87	1.00	-.62	.14	.08	.99	-.18	-.25	-.13
Rb	.35	.10	-.71	-.51	-.33	-.01	.07	-.58	-.19	-.06	-.92	.13	-.89	.43	-.65	-.62	1.00	.58	.68	-.64	-.02	-.07	-.30
Sr	-.83	.56	.72	.76	.59	.33	-.12	.85	.65	.09	.60	.41	.45	.09	.39	.14	-.58	1.00	-.69	.14	-.15	.64	.07
Y	.64	-.19	-.90	-.68	-.49	-.29	.29	-.73	-.42	.11	-.62	-.55	-.40	-.31	-.15	.08	.68	-.69	1.00	.07	-.21	-.41	-.61
Zr	.25	-.46	.00	-.19	-.15	-.40	.32	-.03	-.12	.99	.65	-.80	.85	-.85	.86	.99	-.64	.14	.07	1.00	-.25	-.26	-.20
Sb	-.10	-.02	.30	.17	.07	-.03	.13	.15	-.05	-.26	.12	.31	-.06	.21	-.21	-.18	-.02	-.15	-.21	-.25	1.00	-.03	.58
Ba	-.56	.56	.28	.34	.06	-.06	.27	.43	.41	-.29	.08	.45	-.13	.27	-.11	-.25	-.07	.64	-.41	-.26	-.03	1.00	.18
Pb	-.06	-.26	.36	.16	.01	-.28	.11	.16	-.06	-.20	.20	.35	.04	.21	-.12	-.13	-.30	.07	-.61	-.20	.58	.18	1.00

Gruppe CP 22

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Mn	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
Si	1.00	-.94	.31	-.09	.27	.28	-.70	-.15	-.17	.06	-.57	-.33	.24	-.26	.86	.65	-.82	-.59	-.82	-.78	.47	-.79	.41
Al	-.94	1.00	-.52	-.20	-.52	-.30	.71	.29	.07	-.35	.68	.39	-.46	.27	-.78	-.71	.88	.62	.87	.85	-.46	.87	-.60
Fe	.31	-.52	1.00	.78	.77	.43	-.63	-.44	.08	.84	-.34	-.34	.90	-.29	.20	.58	-.73	-.61	-.71	-.66	.14	-.73	.80
Mg	-.09	-.20	.78	1.00	.72	.10	-.31	-.48	.10	.95	-.33	-.26	.84	-.22	-.19	.42	-.40	-.38	-.37	-.43	-.06	-.49	.70
Ca	.27	-.52	.77	.72	1.00	.52	-.59	-.80	.08	.87	-.56	-.33	.70	-.21	.18	.48	-.64	-.47	-.59	-.63	.15	-.65	.75
Na	.28	-.30	.43	.10	.52	1.00	-.70	-.40	-.46	.30	-.14	-.35	.40	-.20	.29	.25	-.58	-.23	-.56	-.43	-.11	-.32	.17
K	-.70	.71	-.63	-.31	-.59	-.70	1.00	.31	.37	-.47	.41	.34	-.70	.26	-.66	-.81	.90	.78	.85	.86	-.14	.81	-.56
Ti	-.15	.29	-.44	-.48	-.80	-.40	.31	1.00	-.03	-.65	.46	.23	-.33	.04	-.12	-.30	.32	.21	.30	.43	-.11	.36	-.58
P	-.17	.07	.08	.10	.08	-.46	.37	-.03	1.00	.03	.03	.17	-.12	.19	-.34	-.17	.24	.07	.24	.32	.22	.04	.09
Mn	.06	-.35	.84	.95	.87	.30	-.47	-.65	.03	1.00	-.45	-.33	.86	-.27	-.01	.51	-.54	-.49	-.50	-.59	.01	-.61	.79
V	-.57	.68	-.34	-.33	-.56	-.14	.41	.46	.03	-.45	1.00	.03	-.33	-.02	-.36	-.42	.54	.40	.54	.61	-.31	.60	-.56
Cr	-.33	.39	-.34	-.26	-.33	-.35	.34	.23	.17	-.33	.03	1.00	-.33	.82	-.24	-.36	.50	.09	.46	.39	-.04	.45	-.16
Co	.24	-.46	.90	.84	.70	.40	-.70	-.33	-.12	.86	-.33	-.33	1.00	-.29	.16	.65	-.72	-.65	-.68	-.69	-.02	-.71	.71
Ni	-.26	.27	-.29	-.22	-.21	-.20	.26	.04	.19	-.27	-.02	.82	-.29	1.00	-.14	-.31	.40	.15	.34	.33	-.08	.44	-.18
Cu	-.86	-.78	.20	.19	.16	.29	-.66	-.12	-.34	-.01	-.36	-.24	.16	-.14	1.00	.64	-.67	-.61	-.64	-.71	.33	-.62	.37
Zn	.65	-.71	.58	.42	.48	.25	-.81	-.30	-.17	.51	-.42	.36	.65	.31	.64	1.00	-.76	-.89	.70	-.84	.15	-.87	.75
Rb	-.82	.88	-.73	-.40	-.64	-.58	.90	.32	.24	-.54	.54	.50	-.72	.40	-.67	-.76	1.00	.67	.98	.91	-.35	.90	-.63
Sr	-.59	.62	-.61	-.38	-.47	-.23	.78	.21	.07	-.49	.40	.09	-.65	.15	-.61	-.89	.67	1.00	.60	.78	-.14	.80	-.74
Y	-.82	.87	-.71	-.37	-.59	-.56	.85	.30	.24	-.50	.54	.46	-.68	.34	-.64	-.70	.98	.60	1.00	.89	-.39	.87	-.59
Zr	-.78	.85	-.66	-.43	-.63	-.43	.86	.43	.32	-.59	.61	.39	-.69	.33	-.71	-.84	.91	.78	.89	1.00	-.37	.91	-.73
Sb	.47	-.46	-.73	-.06	.15	-.11	-.14	-.11	.22	.01	-.31	-.04	-.02	-.08	.33	.15	-.35	-.14	-.39	-.37	1.00	-.35	.29
Ba	-.79	.87	.80	-.49	-.65	-.32	.81	.36	.04	-.61	.60	.45	-.71	.44	-.62	-.87	.90	.80	.87	.91	-.35	1.00	-.78
Pb	.41	-.60	.14	.70	.75	.17	-.56	-.58	.09	.79	-.56	-.16	.71	-.18	.37	.75	-.63	-.74	-.59	-.73	.29	-.78	1.00

Gruppe SV 17

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Mn	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
Si	1.00	-.90	-.64	-.25	-.70	-.11	.92	-.34	-.56	-.86	-.46	-.20	-.51	-.04	.22	-.36	.81	.13	.78	-.25	.36	-.08	.20
Al	-.90	1.00	.32	.25	.60	-.21	-.91	.17	.56	.78	.42	.03	.28	.06	-.11	.47	-.75	-.26	-.83	.12	-.29	-.06	-.27
Fe	-.64	.32	1.00	.45	.60	.30	-.49	.65	.35	.50	.48	-.40	.83	-.03	-.16	.15	-.51	.34	-.23	.49	-.30	.51	.19
Mg	-.25	.25	.45	1.00	.73	-.48	-.29	.47	.62	.26	.32	.19	.40	-.18	-.20	.34	-.40	.72	-.00	.70	-.10	.61	.41
Ca	-.70	.60	.60	.73	1.00	-.14	-.76	.53	.79	.66	.32	-.37	.41	.04	-.29	.38	-.82	.51	-.43	.71	-.20	.30	.25
Na	-.11	-.21	.30	-.48	-.14	1.00	.34	-.00	-.40	.06	-.04	.02	.03	-.14	-.09	-.26	.10	-.25	-.03	-.21	.11	-.17	-.02
K	.92	-.91	-.49	-.29	-.76	.34	1.00	-.35	-.58	-.82	-.39	-.22	-.31	-.11	.17	-.45	.88	.08	.80	-.25	.26	.11	-.00
Ti	-.34	.17	.65	.47	.53	-.00	-.35	1.00	.14	.17	.23	.69	.59	.30	.31	.30	-.44	.60	-.11	.71	-.06	.45	.35
P	-.56	.56	.35	.62	.79	-.40	-.58	.14	1.00	.63	.24	.14	.26	.05	-.41	.28	-.64	.30	-.28	.45	-.25	.21	.06
Mn	-.86	.78	.50	.26	.66	.06	-.82	.17	.63	1.00	.21	.22	.32	-.06	-.35	.36	-.83	-.06	.68	.22	-.43	.10	-.13
V	-.46	.42	.48	.32	.32	-.04	-.39	.23	.24	.21	1.00	.49	.24	-.01	.24	-.43	.54	-.02	.55	.18	.10	.27	-.27
Cr	-.20	.03	.40	.19	.37	.02	-.22	.69	.14	.22	.49	1.00	.45	.24	-.02	.24	-.43	.54	-.02	.55	-.27	.18	.27
Co	-.51	.28	.83	.40	.41	.03	-.31	.59	.26	.32	.24	.45	1.00	-.10	-.03	.13	-.37	.35	-.12	.53	-.43	.57	-.03
Ni	-.04	.06	-.03	-.18	.04	-.14	-.11	.30	.05	-.06	-.01	.24	.10	1.00	.59	.30	.05	.03	.21	.12	.06	-.21	-.01
Cu	.22	-.11	-.16	-.20	-.29	-.09	.17	.31	.41	-.35	.24	-.02	-.03	.59	1.00	.37	.27	-.10	.22	-.07	.33	-.14	.19
Zn	-.36	.47	.15	.34	.38	-.26	-.45	.30	.28	.36	-.43	.24	.13	.30	.37	1.00	-.29	.08	-.08	.13	.21	-.21	.42
Rb	.81	-.75	-.51	-.40	-.82	.10	.88	-.44	-.64	-.83	.54	-.43	-.37	.05	.27	-.29	1.00	-.20	.77	-.52	.37	-.12	-.06
Sr	.13	-.26	.34	.72	.51	-.25	.08	.60	.30	-.06	-.02	.54	.35	.03	-.10	.08	-.20	1.00	.33	.87	.03	.58	.49
Y	.78	-.83	-.23	-.00	-.43	-.03	.80	-.11	-.28	-.68	.55	-.02	-.12	.21	.22	-.08	.77	.33	1.00	-.04	.25	.08	.29
Zr	-.25	.12	.49	.70	.71	-.21	-.25	.71	.45	.22	.18	.55	.53	.12	-.07	.13	-.52	.87	-.04	1.00	-.08	.56	.25
Sb	.36	-.29	-.30	-.10	-.20	.11	.26	-.06	-.25	-.43	.10	-.27	-.43	.06	.33	.21	.37	.03	.25	-.08	1.00	-.34	.44
Ba	-.08	-.06	.51	.61	.30	-.17	.11	.45	.21	.10	.27	.18	.57	-.21	-.14	-.21	.12	.58	.08	.56	.34	1.00	-.05
Pb	.20	-.27	.19	.41	.25	-.02	-.00	.35	.06	-.13	-.27	.27	-.03	-.01	.19	.42	-.06	.49	.29	.25	.44	-.05	1.00

Gruppe R0 11

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Mn	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
Si	1.00	-.80	-.56	.19	.70	-.31	.33	-.73	.56	-.84	.51	-.70	-.63	-.11	.21	.63	.78	.05	.38	-.27	-.57	-.53	.50
Al	-.80	1.00	-.00	.07	-.89	.13	-.67	.66	-.72	.81	-.38	.41	.11	-.11	-.29	-.73	-.66	-.39	-.10	.73	.85	.66	-.41
Fe	-.56	-.00	1.00	-.28	.01	.15	.38	.37	.07	.30	-.28	.67	.95	.45	.06	.06	-.48	.41	-.53	-.44	-.20	.13	-.20
Mg	.19	.07	-.28	1.00	.19	-.16	-.53	-.31	.08	.11	.33	-.43	-.32	-.28	-.40	.14	.48	-.68	.55	.35	.13	.17	.53
Ca	.70	-.89	.01	.19	1.00	.15	.39	-.68	.67	-.62	.27	-.42	-.11	.10	.21	.67	.75	.29	.21	-.70	-.68	-.61	.46
Na	-.31	.13	.15	-.16	-.15	1.00	-.20	.10	-.27	.10	.18	-.10	.17	-.43	-.64	-.65	.06	-.37	-.09	-.18	-.18	-.17	-.24
K	.33	-.67	.38	-.53	.39	-.20	1.00	-.23	.55	-.42	.12	.13	.28	.29	.44	.61	.05	.63	-.19	-.60	-.64	-.38	.14
Ti	-.73	.66	.37	-.31	-.68	.10	-.23	1.00	-.66	.63	-.52	.82	.49	.57	.06	-.54	-.83	.15	-.76	.32	.53	.71	.81
P	.56	-.72	.07	.08	.67	-.27	.55	-.66	1.00	-.55	.31	-.23	-.20	-.01	.30	.66	.49	.16	.25	-.47	-.46	.45	.58
Mn	-.84	.81	.30	.11	-.62	.10	-.42	.63	-.55	1.00	-.34	.53	.35	.05	-.30	-.54	-.55	-.25	-.10	.46	.70	.58	-.27
V	.51	-.38	-.28	.33	.27	.18	.12	-.52	.31	-.34	1.00	-.71	-.31	-.49	-.53	.12	.61	-.51	.49	-.15	-.48	.50	.72
Cr	-.70	.41	.67	-.43	-.42	-.10	.13	.82	-.23	.53	-.71	1.00	.66	.72	.39	-.19	-.84	.47	-.78	.04	.40	.60	-.69
Co	-.63	.11	.95	-.32	-.11	.17	.28	.49	-.20	.35	-.31	.66	1.00	.47	.02	-.05	-.55	.42	-.59	-.38	-.15	.16	-.30
Ni	-.11	-.11	.45	-.28	.10	-.43	.29	.57	-.01	.05	-.49	.72	.47	1.00	.67	.24	-.42	.68	-.81	-.24	.06	.33	-.50
Cu	.21	-.29	.06	.40	.21	-.64	.44	.06	.30	-.30	-.53	.39	.02	.67	1.00	.42	.17	.74	-.44	-.28	.08	-.05	-.24
Zn	.63	.73	.06	.14	.67	-.65	.61	.54	.66	.54	.12	-.19	-.05	.24	.42	1.00	.34	.44	.24	-.28	-.57	-.18	.45
Rb	.78	-.66	-.48	.48	.75	.06	.05	-.83	.49	-.55	.61	-.84	-.55	-.42	-.17	.34	1.00	-.31	.59	-.36	-.49	-.67	.67
Sr	.05	-.39	.41	-.68	.29	-.37	.63	.15	.16	-.25	-.51	.47	.42	.68	.74	.44	-.31	1.00	-.53	-.49	-.27	-.10	-.37
Y	.38	-.10	-.53	.55	.21	-.09	-.19	.76	.25	-.10	.49	-.78	-.59	-.81	-.44	.24	.59	-.53	1.00	.28	-.09	-.27	.75
Zr	-.27	.73	-.49	.35	-.70	-.18	-.60	.32	-.47	.46	-.15	.04	-.38	-.24	-.28	-.28	-.36	-.49	.28	1.00	.66	.75	-.17
Sb	-.57	.85	-.20	.13	-.68	-.18	-.64	.53	-.46	.70	-.48	.40	-.15	.06	.08	-.57	-.49	-.27	-.09	.66	1.00	.56	-.33
Ba	-.53	.66	.13	.17	-.61	-.17	-.38	.71	-.45	.58	-.50	.60	.16	.33	-.05	-.18	-.67	-.10	-.27	.75	.56	1.00	-.53
Pb	.50	-.41	-.20	.53	.46	-.24	.14	-.80	.58	-.27	.72	-.69	-.30	-.50	-.24	.45	.67	-.37	.75	-.17	-.33	-.53	1.00

Gruppe MP 20

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Mn	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
Si	1.00	-.67	-.83	-.77	-.42	.06	-.02	-.74	-.75	-.51	-.57	.17	-.30	-.02	.29	.05	-.24	-.24	.31	-.65	-.38	-.39	-.35
Al	-.67	1.00	.68	.52	-.18	-.20	.12	.61	.50	.33	.51	-.06	.23	.12	-.44	-.14	.23	.23	-.19	.57	.22	.57	.28
Fe	-.83	.68	1.00	.94	.44	-.24	-.05	.95	.91	.51	.79	-.27	.20	.02	-.31	-.11	.32	.32	-.52	.84	.41	.50	.45
Mg	-.77	.52	.94	1.00	.61	-.22	-.09	.90	.88	.47	.69	-.24	.27	.11	-.20	.05	.38	.38	-.56	.88	.45	.59	.34
Ca	-.42	-.18	.44	.61	1.00	.00	-.35	.42	.54	.39	.22	-.23	.14	-.10	.07	.18	-.00	-.00	-.43	.43	.37	.49	-.05
Na	.06	-.20	-.24	-.22	.00	1.00	-.36	-.08	-.06	.48	.09	.23	.36	-.02	.37	-.36	-.25	-.25	.50	-.37	-.20	-.58	.31
K	-.02	.12	-.05	-.09	-.35	-.36	1.00	-.28	-.28	-.56	-.36	.13	-.13	-.18	-.04	.27	.43	.43	-.23	.17	-.16	.41	.18
Ti	-.74	.61	.95	.90	.42	-.08	-.28	1.00	.92	.65	.92	-.22	.25	.10	-.19	-.20	.21	.21	-.41	.73	.35	.32	.48
P	-.75	.50	.91	.88	.54	-.06	-.28	.92	1.00	.67	.80	-.33	.06	-.03	-.10	-.13	.15	.15	-.36	.68	.43	.28	.39
Mn	-.51	.33	.51	.47	.39	.48	-.56	.65	.67	1.00	.67	-.05	.24	.06	.21	-.34	-.32	-.32	.06	.13	.23	-.28	.33
V	-.57	.51	.79	.69	.22	.09	-.36	.92	.80	.67	1.00	-.12	.28	.14	-.07	-.36	.06	.06	-.21	.46	.21	.09	.57
Cr	.17	-.06	-.27	-.24	-.23	.23	.13	-.22	-.33	-.05	-.12	1.00	.35	.44	.31	.46	.22	.22	-.06	-.26	.02	-.19	.06
Co	-.30	.23	.20	.27	.14	.36	-.13	.25	.06	.24	.28	.35	1.00	.65	-.19	-.09	.38	.38	-.00	.25	.12	.11	.42
Ni	-.02	.12	.02	.11	-.10	-.02	-.18	.10	-.03	.06	.14	.44	.65	1.00	-.09	.23	.28	.28	.15	.06	.19	-.11	.06
Cu	.29	-.44	-.31	-.20	.07	.37	-.04	-.19	-.10	.21	-.07	.31	-.19	-.09	1.00	.23	.27	.27	.06	-.41	-.08	-.32	.12
Zn	.05	-.14	-.11	-.05	.18	.36	.27	-.20	-.13	-.34	-.36	.46	-.09	.23	.23	1.00	.26	.26	-.25	.10	.22	.40	-.34
Rb	.14	-.08	-.20	-.27	-.27	.12	-.01	-.16	.01	.12	-.10	-.23	-.67	-.32	.50	.00	1.00	-.49	.46	-.39	-.16	-.46	-.13
Sr	-.24	.23	.32	.38	-.00	-.25	.43	.21	.15	-.32	.06	.22	.38	.28	-.27	.26	-.49	1.00	-.55	.61	.18	.46	.46
Y	.31	-.19	-.52	-.56	.43	.50	-.23	-.41	-.36	.06	-.21	-.06	.00	.15	.06	-.25	.46	-.55	1.00	-.63	-.30	-.65	-.23
Zr	-.65	.57	.84	.88	.43	-.37	.17	.73	.68	.13	.46	-.26	.25	.06	-.41	.10	-.39	.61	-.63	1.00	.37	.73	.33
Sb	-.38	.22	.41	.45	.37	-.20	-.16	.35	.43	.23	.21	.02	.12	.19	-.08	.22	.16	.18	-.30	.37	1.00	.23	-.03
Ba	-.39	.18	.50	.59	.49	-.58	.41	.32	.28	-.28	.09	-.19	.11	-.11	-.32	.40	-.46	.46	-.65	.73	.23	1.00	.04
Pb	-.35	.28	.45	.34	-.05	.31	.18	.48	.39	.33	.57	.06	.42	.06	.12	-.34	-.13	.46	-.23	.33	-.03	.04	1.00

Gruppe WP 6

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Mn	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
Si	1.00	-.91	-.97	-.89	-.74	.20	-.48	-.99	-.59	-.87	-.87	-.60	-.67	-.45	-.13	-.18	.49	-.52	.85	.12	.68	-.67	.13
Al	-.91	1.00	.86	.83	.40	-.03	.39	.89	.31	.70	.77	.36	.50	.26	-.07	.55	-.39	.40	-.86	-.29	-.54	.30	.02
Fe	-.97	.86	1.00	.96	.77	-.44	.67	.98	.69	.79	.95	.65	.78	.59	.29	.10	.51	.28	-.78	-.30	-.59	.57	-.17
Mg	-.89	.83	.96	1.00	.74	-.53	.77	.94	.71	.74	.97	.71	.88	.73	.45	.18	-.57	.13	-.58	-.40	-.48	.42	-.05
Ca	-.74	.40	.77	.74	1.00	-.58	.58	.75	.87	.78	.76	.83	.83	.77	.62	-.40	-.54	.31	-.64	.03	-.53	.83	-.24
Na	.20	-.03	-.44	-.53	-.58	1.00	-.91	-.31	-.76	-.09	-.62	-.54	-.72	-.81	-.78	.51	.24	.59	.05	.47	-.08	-.13	.29
K	-.48	.39	.67	.77	.58	-.91	1.00	.58	.68	.23	.80	.64	.83	.77	.61	-.17	-.47	-.46	-.22	.70	.19	.10	-.10
Ti	-.99	.89	.98	.94	.75	-.31	.58	1.00	.61	.83	.90	.67	.75	.53	.21	.19	-.58	.42	-.79	-.25	-.68	.60	-.07
P	-.59	.31	.69	.71	.87	-.76	.68	.61	1.00	.65	.80	.57	.77	.87	.79	-.48	-.18	-.04	-.49	.04	-.09	.62	-.55
Mn	-.87	.70	.79	.74	.78	-.09	.23	.83	.65	1.00	.71	.55	.61	.53	.32	.09	-.37	.66	-.73	.27	-.50	.77	-.19
V	-.87	.77	.95	.97	.76	-.62	.80	.90	.80	.71	1.00	.62	.84	.74	.49	.01	-.41	.05	-.64	-.34	-.36	.47	-.28
Cr	-.60	.36	.65	.71	.83	-.54	.64	.67	.57	.55	.62	1.00	.90	.72	.54	-.14	-.90	.19	-.33	-.35	-.68	.51	.30
Co	-.67	.50	.78	.88	.83	.83	-.72	.83	.77	.61	.84	.90	1.00	.91	.72	-.07	-.72	-.02	-.33	-.41	-.43	.40	.08
Ni	-.45	.26	.59	.73	.77	-.81	.77	.53	.87	.53	.74	.72	.91	1.00	.93	-.24	-.43	-.21	-.14	-.22	-.05	.32	-.14
Cu	-.13	-.07	.29	.45	.62	-.78	.61	.21	.79	.32	.49	.54	.72	.93	1.00	-.41	-.22	-.35	.11	-.05	.22	.21	-.21
Zn	-.18	.55	.10	.18	-.40	.51	-.17	.19	-.48	.09	.01	-.14	-.07	-.24	-.41	1.00	-.19	.20	.12	-.28	-.13	-.45	.57
Rb	.49	-.39	-.51	-.57	-.54	.24	-.47	-.58	-.18	-.37	-.41	-.90	-.72	-.43	-.22	-.19	1.00	-.26	.17	.50	.79	-.27	-.67
Sr	-.52	.40	.28	.13	.31	.59	-.46	.42	.04	.66	.05	.19	-.02	-.21	-.35	.20	-.26	1.00	.61	.54	-.65	.66	.10
Y	.85	-.68	-.78	-.58	-.64	.05	-.22	-.79	-.49	-.73	-.64	-.33	-.33	-.14	.11	.12	.17	-.61	1.00	-.15	.62	-.82	.43
Zr	.12	-.29	-.30	-.40	.03	.47	-.70	-.25	.04	.27	-.34	-.35	-.41	-.22	-.05	-.28	.50	.54	-.15	1.00	.21	.44	-.43
Sb	.68	-.54	-.59	-.48	-.53	-.08	.19	-.68	-.09	-.50	-.36	-.68	-.43	-.05	.22	-.13	.79	-.65	.62	.21	1.00	-.58	-.38
Ba	-.67	.30	.57	.42	.83	.13	.10	.60	.62	.77	.47	.51	.40	.32	.21	-.45	-.27	.66	.82	.44	-.58	1.00	-.39
Pb	.13	.02	-.17	-.05	-.24	.29	-.10	-.07	-.55	-.19	-.28	.30	.08	-.14	-.21	.57	-.67	.10	.43	-.43	-.38	-.39	1.00

Gruppe MA 21

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Mn	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
Si	1.00	.90	.73	.51	.57	.51	.98	.84	.73	.45	-.38	.26	-.01	.24	-.10	.04	.46	-.07	.56	-.12	.13	.14	-.05
Al	.90	1.00	.78	.53	.54	.68	.87	.85	.66	.63	-.30	.30	.12	.23	-.14	.06	.16	.06	.31	.08	.09	.33	.13
Fe	.73	.78	1.00	.90	.84	.40	.77	.94	.87	.86	-.01	.68	.61	.53	.30	.30	.05	.20	.20	.02	.17	.36	-.19
Mg	.51	.53	.90	1.00	.93	.20	.56	.81	.85	.80	.11	.74	.68	.54	.50	.43	-.01	.34	.11	.12	-.01	.40	-.24
Ca	.57	.54	.84	.93	1.00	.28	.59	.77	.84	.71	.04	.64	.57	.38	.38	.34	.05	.43	.21	-.11	-.06	.47	-.16
Na	.51	.68	.40	.20	.28	1.00	.44	.45	.32	.52	-.34	.17	-.04	.19	-.02	-.03	-.13	.34	-.01	.37	-.17	.37	.39
K	.98	.87	.77	.56	.59	.44	1.00	.87	.77	.49	-.34	.34	.11	.29	-.07	.04	.46	-.12	.56	-.22	.19	.09	-.13
Ti	.84	.85	.94	.81	.77	.45	.87	1.00	.89	.77	-.06	.55	.43	.47	.15	.22	.20	-.03	.36	-.05	.13	.21	-.11
P	.73	.66	.87	.85	.84	.32	.77	.89	1.00	.68	-.03	.64	.46	.56	.31	.31	.27	.06	.37	-.17	.13	.20	-.18
Mn	.45	.63	.86	.80	.71	.52	.49	.77	.68	1.00	.14	.61	.72	.52	.33	.24	-.36	.45	-.20	.25	-.02	.47	-.18
V	-.38	-.30	-.01	.11	.04	-.34	-.34	-.06	-.03	.14	1.00	-.16	.42	.05	.20	.27	-.47	.02	-.46	-.07	.14	.00	-.16
Cr	.26	.30	.68	.74	.64	.17	.34	.55	.64	.61	-.16	1.00	.64	.65	.49	.40	.11	.14	.21	.00	-.01	.22	-.09
Co	-.01	.12	.61	.68	.57	-.04	.11	.43	.46	.72	.42	.64	1.00	.39	.40	.24	-.44	.25	-.30	-.07	.16	.26	-.25
Ni	.24	.23	.53	.54	.38	.19	.29	.47	.56	.52	.05	.65	.39	1.00	.74	.58	.18	.08	.14	.08	.08	.09	-.30
Cu	-.10	-.14	.30	.50	.38	-.02	-.07	.15	.31	.33	.20	.49	.40	.74	1.00	.57	-.04	.34	-.11	.20	-.05	.21	-.32
Zn	.04	.06	.30	.43	.34	-.03	.04	.22	.31	.24	.27	.40	.24	.58	.57	1.00	.17	.14	.20	.26	-.10	.20	-.06
Rb	.46	.16	.05	-.01	.05	-.13	.46	.20	.27	-.36	-.47	.11	-.44	.18	-.04	.17	1.00	-.54	.94	-.40	.06	-.32	.02
Sr	-.07	.06	.20	.34	.43	.34	-.12	.03	.06	.45	.02	.14	.25	.08	.34	.14	-.54	1.00	-.48	.76	-.38	.69	-.19
Y	.56	.31	.20	.11	.21	-.01	.56	.36	.37	-.20	-.46	.21	-.30	.14	-.11	.20	.94	-.48	1.00	-.39	.04	-.18	.13
Zr	-.12	.08	.02	.12	.11	.37	-.22	-.05	-.17	.25	-.07	.00	-.07	.08	.20	.26	-.40	.76	-.39	1.00	-.52	.47	.12
Sb	.13	.09	.17	-.01	-.06	-.17	.19	.13	.13	-.02	.14	-.01	.16	.08	-.05	-.01	.06	-.38	.04	-.52	1.00	-.32	-.30
Ba	.14	.33	.36	.40	.47	.37	.09	.21	.20	.47	.00	.22	.26	.09	.21	.20	-.32	.69	-.18	.47	-.32	1.00	.13
Pb	-.05	.13	-.19	-.24	-.16	.39	-.13	-.11	-.18	-.18	-.16	-.09	-.25	-.30	-.32	-.06	.02	-.19	.13	.12	-.30	.13	1.00

Gruppe RA 6

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
V	1.00	-.93	-.26	.54	-.01	.36	.06	.22	.01	.12	-.61	.13	.21
Cr	-.93	1.00	.48	-.50	-.07	-.18	-.21	-.10	-.18	-.17	.57	-.43	-.55
Co	-.26	.48	1.00	-.39	-.26	.23	-.24	.16	-.30	-.04	-.20	-.76	-.90
Ni	.54	-.50	-.39	1.00	-.22	-.04	.64	.71	.62	.64	-.25	.16	.23
Cu	-.01	-.07	-.26	-.22	1.00	.70	-.62	-.79	-.59	-.78	-.38	-.26	.34
Zn	.36	-.18	.23	-.04	.70	1.00	-.69	-.39	-.73	-.65	-.68	-.72	-.23
Rb	.06	-.21	-.24	.64	-.62	-.69	1.00	.76	.99	.95	.07	.52	.28
Sr	.22	-.10	.16	.71	-.79	-.39	.76	1.00	.71	.89	.01	.03	-.30
Y	.01	-.18	-.30	.62	-.59	-.73	.99	.71	1.00	.93	.13	.56	.33
Zr	.12	-.17	-.04	.64	-.78	-.65	.95	.89	.93	1.00	.05	.36	.04
Sb	-.61	.57	-.20	-.25	-.38	-.68	.07	.01	.13	.05	1.00	.35	-.04
Ba	.13	-.43	-.76	.16	-.26	-.72	.52	.03	.56	.36	.35	1.00	.78
Pb	.21	-.55	-.90	.23	.34	-.23	.28	-.30	.33	.04	-.04	.78	1.00

Gruppe OR 5

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
V	1.00	-.97	-.26	-.37	.09	.39	.83	-.59	.61	-.68	.30	-.53	.18
Cr	-.97	1.00	.33	.44	.01	-.46	-.78	.70	-.52	.80	-.36	.51	-.12
Co	-.26	.33	1.00	-.49	-.07	-.49	-.66	.32	-.72	.58	-.98	.33	.63
Ni	-.37	.44	-.49	1.00	.62	.37	.15	.10	.30	.05	.57	-.31	-.80
Cu	.09	.01	-.07	.62	1.00	.74	.26	-.43	.09	-.29	.28	-.82	-.65
Zn	.39	-.46	-.49	.37	.74	1.00	.52	-.88	.23	-.84	.63	-.97	-.77
Rb	.83	-.78	-.66	.15	.26	.52	1.00	-.47	.91	-.67	.71	-.59	-.22
Sr	-.59	.70	.22	.10	-.43	-.88	-.47	1.00	-.10	.94	-.44	.85	.44
Y	.61	-.52	-.72	.30	.09	.23	.91	-.10	1.00	-.36	.72	-.28	-.17
Zr	-.68	.80	.58	.05	-.29	-.84	-.67	.94	-.36	1.00	-.65	.78	.45
Sb	.30	-.36	-.98	.57	.28	.63	.71	-.44	.72	-.65	1.00	-.52	-.74
Ba	-.53	.51	.33	-.31	-.82	-.97	-.59	.85	-.28	.78	-.52	1.00	.61
Pb	.18	-.12	.63	-.80	-.65	-.77	-.22	.44	-.17	.45	-.74	.61	1.00

Gruppe MO 6

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
V	1.00	-.74	-.20	-.37	-.13	.33	.66	.23	.54	-.43	-.09	.38	.38
Cr	-.74	1.00	.61	.84	-.51	-.79	-.41	.20	-.53	.40	-.38	.12	.25
Co	-.20	.61	1.00	.83	-.45	-.55	-.28	-.06	-.57	-.40	-.38	.12	.25
Ni	-.37	.84	.83	1.00	-.75	-.77	-.27	.39	-.58	.00	-.70	.39	.47
Cu	-.13	-.51	-.45	-.75	1.00	.78	-.10	-.87	.22	-.24	.87	-.83	-.60
Zn	.33	-.79	-.55	-.77	.78	1.00	.36	-.53	.53	-.46	.51	-.69	-.32
Rb	.66	-.41	-.28	-.27	-.10	.36	1.00	.22	.91	-.06	-.03	.03	.65
Sr	.23	.20	-.06	.39	-.87	-.53	.22	1.00	.01	.40	-.85	.76	.35
Y	.54	-.53	-.57	-.58	.22	.53	.91	.01	1.00	.10	-.04	-.25	.36
Zr	-.43	.40	-.40	.00	-.24	-.46	-.06	.40	.10	1.00	-.04	.15	-.11
Sb	-.09	-.38	-.34	-.70	.87	.51	-.03	-.85	.29	-.04	1.00	-.64	-.38
Ba	.38	.12	.23	.39	-.83	-.69	-.03	.76	-.25	.15	-.64	1.00	.32
Pb	.38	.25	.49	.47	-.60	-.32	.65	.35	.36	-.11	-.38	.32	1.00

LEBENS LAUF

- Geburtstag : 23. Februar 1953
Geburtsort : Nürnberg
Eltern : Karl Ernst Müller, Diplom-Ingenieur
Hildegart Gisela Müller, geb. Penellis
Staatsangeh. : deutsch
- SCHULE : 1959-64 Volksschulen Nürnberg, München
1964-67 Sophie-Scholl-Gymn. (neuspr.), München
1967-73 Willi-Graf-Gymn. (math./naturw.), München
1973 Abitur
- UNIVERSITÄT : 1973-79 Studium der Geologie/Paläontologie an der
Ludwig-Maximilians-Universität, München
1975 Vordiplom
1977 Stipendiat des Deutschen Akademischen Aus-
tauschdienstes (DAAD), Italien
1979 Diplom
Thema der Arbeit: "Geologische Neuaufnahme
des oberen Martelltales (Prov. Bozen/Italien);
Vergleichende Geochemie seltenerer Elemente
an Biotiten altersverschiedener Granite der
Periadriatischen Linie" - Diplomvater: Prof.
Dr. Klaus Schmidt
1983-85 Promotionsstudium an der LMU München, Abt. f.
Lagerstättenkunde und Geochemie; Doktorvater:
Prof. Dr. D. D. Klemm
1986 Rigoroseum
- BERUFSPRAKTIKA : 1975 Paläontologische Ausgrabung, Sandelzhausen
1975-76 Wiss. Angestellte der LMU München und der
Bayerischen Geologischen Staatssammlung
1976 PREUSSAG AG Metall, Goslar; Buntmetall-Explo-
ration, Harz
- BERUFSTÄTIGKEIT : 1978 ESSO ERZ GmbH, Nürnberg; Uran-Exploration,
NO-Bayern
1979 URANGESELLSCHAFT mbH & Co., Schöllnach; Geo-
chemische und -physikalische Uran-Prospek-
tion, Bayerischer Wald
1980-82 Wiss. Angestellte der LMU München/EG Brüssel;
Sb-Prospektion Südtoskana/Italien, Geochemie
seit 1985 Wiss. Angestellte am Institut für Wasserchemie
und Chemische Balneologie der TU München

